

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Avaliação e otimização da incerteza de constantes cinéticas de fotodegradação determinadas pelo Método de Monte Carlo

Diogo Domingues Ferreira

Mestrado em Química
Especialização em Química

Dissertação orientada por:
Doutora Cristina Oliveira
Doutora Virgínia Ferreira

PÁGINA EM BRANCO

Dedicatória

“It's not time to make a change,

Just relax, take it easy.

You're still young, that's your fault,

There's so much you have to know.

Find a girl, settle down,

If you want, you can marry.

Look at me, I am old, but I'm happy.

I was once like you are now, and I know that it's not easy,

To be calm when you've found something going on.

But take your time, think a lot,

Why, think of everything you've got.

For you will still be here tomorrow, but your dreams may not.

(...)

All the times that I cried, keeping all the things I knew inside,

It's hard, but it's harder to ignore it.

If they were right, I'd agree, but it's them you know not me.

Now there's a way and I know that I have to go away.

I know I have to go.”

[Cat Stevens – *Father & Son*]

-- À minha família.

Agradecimentos

Com o término de mais um ciclo de estudos, não posso deixar de agradecer primeiro e sobretudo aos meus pais por todo o esforço que fizeram para me proporcionar a oportunidade de estudar aquilo de que gosto. Desde o dia em que o filho da professora e do pedreiro soube que tinha entrado na Faculdade de Ciências, desde a primeira ida a Lisboa à procura de casa, desde quando ninguém sabia como funcionava o metro, a todas as vezes que me foram buscar ao comboio, a todos os frangos assados aos jantares de sexta-feira, aos conselhos de mãe que só mais tarde é de valor. À minha mãe Graciete por me ensinar que há tempo para tudo, que mais vale cair em graça que ser engraçado e por me guiar na minha maneira de ser. Ao meu pai José por me educar a lutar para ser o melhor, por me ensinar a não desistir e por me guiar na minha forma de ser. Quero agradecer ao meu irmão João Nuno por ser o meu compincha de aventuras passadas e o meu companheiro de viagens nos assentos de trás do carro. Devo agradecer aos meus avós maternos (Maria e Ramiro) e paternos (Matilde e Vítor) por estarem sempre a torcer por mim e por me receberem sempre de sorriso na cara e de braços abertos. A vós, o meu obrigado.

Devo agradecer à Patrícia por tudo o que fez por mim nestes últimos cinco anos, por todos os incentivos nos momentos em que mais precisava, por todas as conversas e os “puxões de orelhas”; ao Ruben por ser o melhor amigo que desejo conservar para o resto da vida (os fins de semana passados na tua casa vão ser lembrados com saudade); ao Doutor Ricardo e à Doutora Cristina por se mostrarem disponíveis para me apoiar, por me deixarem aprender com os erros e por me proporcionarem a oportunidade de trabalhar com ambos, assim como pela compreensão de ambos na minha ida para a Irlanda; à Doutora Virgínia pela boa disposição e ajuda com as “fotocoisas”; à Doutora Olinda e à Beatriz pela disponibilidade que sempre mostraram e pela síntese e disponibilização dos nanomateriais; à Doutora Helena e ao Doutor Celso por toda a disponibilidade, ajuda e paciência na minha primeira aventura com HPLC que, como não poderia deixar de ser, teve os seus momentos onde a calma e compreensão de ambos me salvaram de apuros; ao Doutor O’Connell que me apoiou na minha ida para a Irlanda, onde escrevi a maior parte deste trabalho.

Quero agradecer à Amélie por me ouvir e compreender, por escutar e me conhecer a mim melhor que eu próprio. Foram vivências que me fizeram perceber onde sou feliz.

Gostaria de mencionar o Sport Lisboa e Benfica e os meus companheiros de bancada por serem o escape que me faziam esquecer todos os problemas, por umas horas.

A todos,

Obrigado.

Diogo

Índice

Resumo	vi
Palavras chave	vi
Abstract	vii
Keywords	vii
Índice de tabelas	viii
Índice de figuras	viii
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos.....	xi
1. Introdução	1
1.1. Fotocatálise – Óxidos de titânio.....	2
1.2. Cinética em química	3
1.2.1. Estequiometria e velocidade	3
1.2.2. Parâmetros cinéticos e modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	4
1.3. Metrologia química.....	5
1.3.1. Definições e nomenclatura.....	7
1.3.1.1. Rastreabilidade metrológica	7
1.3.1.2. Precisão de medição	8
1.3.1.3. Comparação de resultados.....	10
1.3.1.4. Erros sistemáticos e tendências	11
1.3.1.5. Incerteza de medições em química.....	12
1.3.2. Tipos de distribuições de probabilidade	13
1.3.3. Incerteza de medição	13
1.3.3.1. Método analítico.....	14
Lei da propagação de incertezas	15
1.3.3.2. Métodos numéricos	16
Método de Kragten	16
Método de simulação de Monte Carlo.....	18
2. Secção experimental.....	20
2.1. Materiais, reagentes e equipamentos	20
2.2. Procedimento laboratorial.....	21
2.2.1. MB – Validação do método	22
2.2.2. MB – Calibração.....	22
2.2.2.1. Calibradores de qualidade “A”.....	23
2.2.2.2. Calibradores de qualidade “B”	24
2.2.2.3. Calibradores de qualidade “C”	24
2.2.3. SMZ – Validação do método	25
2.2.4. SMZ – Calibração.....	26
2.3. Modelação computacional	27
2.3.1. Folha de cálculo	27

2.3.2. Modelo matemático	28
3. Resultados e discussão	31
3.1. Fotodegradação catalítica do MB	31
3.2. Fotodegradação catalítica da SMZ.....	37
4. Conclusão	42
5. Perspetivas futuras.....	43
6. Referências bibliográficas	44
Anexos.....	49

Resumo

O trabalho desenvolvido teve como objetivo criar um modelo computacional para determinar valores de constantes cinéticas de processos de fotodegradação catalítica em contaminantes presentes em águas, assim como o valor da incerteza associada, utilizando folhas de cálculo Excel e simulações de Monte Carlo. O corante azul de metileno (MB) e o fármaco sulfametazina (SMZ) foram fotodegradados usando diferentes materiais semicondutores nanoestruturados de titanatos e dióxido de titânio (TiO_2) como catalisadores. Foram efetuados testes para entender qual a importância da etapa de calibração enquanto uma fonte de incerteza e verificou-se que a qualidade da calibração é desprezável quando se determinam constantes cinéticas pelo método desenvolvido. Foi mostrado que o uso de um catalisador de nanopartículas de TiO_2 na fase *anatase* sintetizado em laboratório melhora a velocidade de fotodegradação do MB $\{k = (6,87 \pm 0,57) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}\}$ em comparação com uma opção comercial, TiO_2 -P25 (composto por uma mistura das fases rutilo e anatase) $\{k = (76,5 \pm 2,3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}\}$ e com simples fotólise $\{k = (126 \pm 3,1) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}\}$. A fotodegradação catalítica da SMZ foi feita usando diferentes catalisadores. Foi comparado o desempenho de nanofios de titanatos dopados com 1% de ruténio $\{\text{Ru}(1\%) \text{ TNW}\}$ e não dopados (TNW), confirmando-se que a presença de ruténio aumenta a velocidade de fotodegradação de $k = (8,49 \pm 0,65) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para $k = (2,63 \pm 0,38) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. O efeito da morfologia dos catalisadores também foi testado usando nanofios $\{\text{Ru}(1\%) \text{ TNW}\}$ e nanotubos $\{\text{Ru}(1\%) \text{ TNT}\}$ de titanatos dopados com ruténio, tendo-se obtido valores de constante de velocidade da fotodegradação catalítica da SMZ de $k = (2,63 \pm 0,38) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $k = (2,89 \pm 0,55) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, respetivamente.

O método desenvolvido para calcular constantes cinéticas de primeira ordem e a incerteza associada diminuiu o tempo de processamento dos dados para medições complexas e mostrou-se um método versátil que pode ser implementado usando determinações espectroscópicas ou separações cromatográficas.

Palavras chave

Metrologia química, fotodegradação catalítica, cinética, simulações de Monte Carlo, tratamento de águas

Abstract

The work developed aimed to create a computer model to determine the kinetic constant of catalytic photodegradation processes of water contaminants, as well as determine the associated uncertainty, using Excel spreadsheets and Monte Carlo simulations. The methylene blue (MB) dye and the drug sulfamethazine (SMZ) were photodegraded using different semiconducting materials, namely nanostructured titanates and titanium dioxide (TiO₂), as catalysts. Tests were performed in order to understand the importance of calibration as an uncertainty source and it was found that calibration quality is negligible when determining kinetic constants using the developed method. It was shown that a TiO₂ nanocatalysts in the *anatase* phase, synthesised in the laboratory, increases the MB photodegradation kinetic constant $\{k = (6.87 \pm 0.57) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}\}$ as compared to a commercially available option, made of TiO₂-P25 nanoparticles (mixture of *anatase* and *rutile* phases) $\{k = (76.5 \pm 2.3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}\}$ and to photolysis $\{k = (126 \pm 3.1) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}\}$. A performance comparison on the catalytic photodegradation of SMZ was made between different catalysts. It was concluded that, in comparison to non-doped titanates nanowires (TNW), doped titanates nanowires with 1% ruthenium {Ru(1%) TNW} increased the kinetic constant from $k = (8.49 \pm 0.65) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ to $k = (2.63 \pm 0.38) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. The catalysts morphology was also tested using 1% ruthenium doped titanates nanowires {Ru(1%) TNW} and nanotubes {Ru(1%) TNT}, achieving a kinetic constant of the catalytic SMZ photodegradation of $k = (2.63 \pm 0.38) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ and $k = (2.89 \pm 0.55) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectively.

The developed method for calculating first order kinetic constants and its uncertainty reduced processing time for complex measurements and showed that it is a versatile method that can be implemented using either spectroscopic determinations or chromatographic separations.

Keywords

Chemical metrology, catalytic photodegradation, kinetics, Monte Carlo simulations, water treatment

Índice de tabelas

Tabela 1. Concentração de MB, arredondada à unidade ($\gamma/\mu\text{g L}^{-1}$), ao longo do tempo, durante a fotólise, determinada usando calibradores de qualidade “A”.	31
Tabela 2. Valores de constantes cinéticas experimentais, k_{calc} , e simuladas, k_{sim} do processo de fotólise de soluções de MB de concentração γ_{ss} usando diferentes tipos de calibração (“A”, “B” e “C”) e calibradores (de concentração γ_0 , γ_I , γ_{II} e/ou γ_{III}) e incerteza expandida da constante de velocidade, U, determinada por simulação, para um nível de confiança de 95 %.	32
Tabela 3. Concentração de MB, arredondada à unidade ($\gamma/\mu\text{g L}^{-1}$), ao longo do tempo, durante a fotodegradação usando $\text{TiO}_2\text{-P25}$, determinada usando calibradores de qualidade “A”.	32
Tabela 4. Valores de constantes cinéticas experimentais, k_{calc} , e simuladas, k_{sim} da fotocatalise usando $\text{TiO}_2\text{-P25}$, de soluções de MB de concentração γ_{ss} usando diferentes tipos de calibração (“A”, “B” e “C”) e calibradores (de concentração γ_0 , γ_I , γ_{II} e/ou γ_{III}) e incerteza expandida da constante de velocidade, U, determinada por simulação, para um nível de confiança de 95 %.	33
Tabela 5. Concentração de MB, arredondada à unidade ($\gamma/\mu\text{g L}^{-1}$) ao longo do tempo, durante a fotodegradação usando TiO_2 , determinado usando calibradores de qualidade “A”.	33
Tabela 6. Valores de constantes cinéticas experimentais, k_{calc} , e simuladas, k_{sim} da fotocatalise, usando TiO_2 , de soluções de MB de concentração γ_{ss} usando diferentes tipos de calibração (A, B e C) e calibradores (de concentração γ_0 , γ_I , γ_{II} e/ou γ_{III}) e incerteza expandida da constante de velocidade, U, determinada por simulação, para um nível de confiança de 95 %.	34

Índice de figuras

Figura 1. Estruturas cristalinas de anatase (a), broquite (b) e rutilo (c), três dos polimorfos do TiO_2 ²⁶ . Estrutura lamelar de titanatos do tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (d) ²⁷ .	2
Figura 2. Principais processo que podem ocorrer à superfície de partículas semicondutoras após excitação de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB): recombinação do par elétron-lacuna à superfície do catalisador (a) ou no interior da partícula (b); redução de um aceitador de elétrons “A” (c) e oxidação de um dador de elétrons “D” (d) ³⁰ .	3
Figura 3. Diagrama de causa-efeito que mostra as componentes, que contribuem para o aumento da incerteza, dos vários parâmetros (m , P_{cc} , f_1 , f_2 e $V_1 - V_7$) que afetam a determinação da dureza total da água (γ). Figura retirada de ³⁶ .	14
Figura 4. Exemplo de uma folha de cálculo usada para aplicar o método de Kragten na determinação da incerteza-padrão combinada.	17
Figura 5. Exemplo de folha de cálculo usada para aplicar o método de simulações de Monte Carlo na determinação da incerteza-padrão combinada.	19
Figura 6. Esquema que resume o procedimento de medição e determinação do valor da constante de velocidade e respetiva incerteza expandida da fotodegradação do MB. γ_{ss} e γ_{ds} - concentrações da solução-mãe e solução-mãe diluída, F_1 a F_{36} - fatores de diluição, γ_I a γ_{III} - calibradores de concentração e γ_0 - branco, A_0 a A_{III} - valores de absorvância dos calibradores e A_1 a A_{30} - valores de absorvância das amostras recolhidas aos tempos t_1 a t_{30} , γ_1 a γ_{30} - concentrações das amostras obtidas	

a partir da regressão linear, Q – parâmetro da equação (37), k - constante de velocidade obtida a partir da equação (38) ou através de simulações de Monte Carlo, e $U(k)$ - valor da incerteza expandida. 21

Figura 7. (a) Espectros de absorvância do MB às concentrações γ_0 (branco), γ_I (261 $\mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} (435 $\mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} (871 $\mu\text{g L}^{-1}$) (os valores de absorvância aqui representados são a média de quatro replicados de calibradores de qualidade A). (b) Gráfico da curva de calibração cujos pontos foram simulados 10 000 vezes.	23
Figura 8. (a) Espectros de absorvância do MB às concentrações γ_0 (branco), γ_I (261 $\mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} (435 $\mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} (871 $\mu\text{g L}^{-1}$) (os valores de absorvância aqui representados são a média de quatro replicados de calibradores de qualidade B). (b) Gráfico da curva de calibração cujos pontos foram simulados 10 000 vezes.	24
Figura 9. (a) Espectros de absorvância do MB às concentrações γ_0 (branco), γ_I (261 $\mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} (435 $\mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} (871 $\mu\text{g L}^{-1}$) (os valores de absorvância aqui representados são a média de quatro replicados de calibradores de qualidade C). (b) Gráfico da curva de calibração cujos pontos foram simulados 10 000 vezes.	25
Figura 10. (a) Gráfico da curva de calibração obtida por medição de 5 replicados de calibradores tipo B. (b) Gráfico da curva de calibração cujos pontos foram simulados 10 000 vezes.	27
Figura 11. Gráfico de $Q(t)$ referente à fotólise do MB, usando calibradores de qualidade “A”.	31
Figura 12. Gráfico de $Q(t)$ referente à fotodegradação do MB, usando TiO_2 -P25, usando calibradores de qualidade “A”.	32
Figura 13. Gráfico de $Q(t)$ referente à fotodegradação usando TiO_2 do MB, usando calibradores de qualidade A.	33
Figura 14. Fotodegradação do MB usando TiO_2 -P25 (quadrados) e TiO_2 (círculos) que deixam de ter comportamento linear a partir dos 20 e 5 min, respectivamente.	35
Figura 15. Histograma das primeiras 10 000 simulações de Monte Carlo, retirados da folha de cálculo desenvolvida. Distribuição de valores de k no processo de fotólise (a) e de fotocatalise usando os catalisadores TiO_2 -P25 (b) e TiO_2 (c) na solução de azul de metileno. As barras $P_{0,5}$, $P_{2,5}$, P_{50} , $P_{97,5}$ e $P_{99,5}$ representam os percentis 0,5; 2,5; 50; 97,5 e 99,5.	36
Figura 16. Representação do decaimento da função $Q(t)$ durante a fotodegradação de sulfametazina com o catalisador TNW.	37
Figura 17. Gráfico de Q em função de t das primeiras 10 000 simulações, no ensaio de fotodegradação de SMZ com o catalisador TNW. Figura retirada da folha de cálculo.	38
Figura 18. Representação do decaimento da função $Q(t)$ durante a fotodegradação de sulfametazina com o catalisador {Ru(1%) TNW}.	38
Figura 19. Gráfico de Q em função de t das primeiras 10 000 simulações, no ensaio de fotodegradação de SMZ com o catalisador de {Ru(1%)TNW}. Figura retirada da folha de cálculo.	39
Figura 20. Representação do decaimento da função $Q(t)$ durante a fotodegradação de sulfametazina com o catalisador {Ru(1%) TNT}.	39
Figura 21. Gráfico de Q em função de t das primeiras 10 000 simulações, no ensaio de fotodegradação de SMZ com o catalisador de {Ru(1%) TNT}. Figura retirada da folha de cálculo.	40

Figura 22. Histogramas das primeiras 10 000 simulações de Monte Carlo, retirado da folha de cálculo desenvolvida. Distribuição de valores de k no processo de fotocatalise usando os catalisadores {Ru(1%) TNT} (a), {Ru(1%) TNW} (b) e TNW (c) na solução de sulfametazina, as barras P_{0,5}, P_{2,5}, P₅₀, P_{97,5} e P_{99,5} representam os percentis 0,5; 2,5; 50; 97,5 e 99,5.....41

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

BIPM – do Francês, *Bureau International des Poids et Mesures*

GUM – do Inglês, *Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*

ILAC – do Inglês, *International Laboratory Accreditation Cooperation*

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IPAc – Instituto Português de Acreditação

IPQ – Instituto Português de Qualidade

LoD – Limite de deteção

MB – Azul de metileno, do Inglês, *Methylene Blue*

min - Minutos

PPCP – Medicamentos e produtos de higiene pessoal, do Inglês, *pharmaceuticals and personal care products*

PTN – Pressão e temperatura normais

SI – Sistema Internacional de unidades

SMZ – Sulfametazina

TNT – Nanotubos de titanatos, do Inglês, *titanate nanotubes*

TNW – Nanofios de titanatos, do Inglês, *titanate nanowires*

t_R – Tempo de retenção

u.a. – Unidades de absorvância

VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia

VBA – do Inglês, *Visual Basic for Applications*

1. Introdução

Nos últimos 20 anos tem existido um crescente interesse no estudo da fotodegradação catalítica de poluentes orgânicos recorrendo a catalisadores semicondutores de óxidos metálicos como o dióxido de titânio (TiO₂). Muitas publicações recentes têm-se focado na fotodegradação de pigmentos¹⁻³, corantes⁴⁻⁶ ou medicamentos⁷⁻⁹, usando essencialmente lâmpadas que emitem radiação ultravioleta e/ou, luz visível^{10,11}. São comparados parâmetros como a velocidade de degradação, a quantidade de composto degradado ao fim de um determinado período de tempo ou o rendimento do processo de fotodegradação, para cada sistema catalisador/matéria orgânica.

Para além do ponto de vista académico, a investigação dos mecanismos de fotodegradação e das características dos materiais quando expostos à luz pode ser aplicada em certos ramos industriais. A resistência à radiação solar de um dado corante ou pigmento é um fator fulcral para a indústria de tinta e vernizes que, por sua vez, afeta a qualidade de produtos noutras indústrias como a construção civil ou a indústria automóvel.

Uma aplicação que tem sido explorada recentemente pela comunidade científica envolve a utilização de radiação e catalisadores para o tratamento de águas residuais. Segundo Deblonde *et al.*, num artigo de revisão publicado em 2011 denominado “*Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature.*”, a comunidade científica está preocupada com os chamados “compostos emergentes” em águas residuais e no meio aquático¹². A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América definiu os poluentes emergentes como sendo novos compostos químicos que ainda não estão regulamentados e cujos impactos no ambiente e na saúde humana ainda são pouco conhecidos.

Atualmente os chamados PPCPs (sigla inglesa para medicamentos e produtos de higiene pessoal) conjuntamente com os estupefacientes, são compostos que estão a receber uma atenção redobrada devido a fatores como a frequência com que são detetados nas águas residuais, a capacidade de persistirem na matriz aquosa sem se decomporem e o risco que representam para a vida marinha e para a saúde humana. Num artigo de revisão relacionado com a ocorrência e remoção de PPCPs e de estupefacientes em águas residuais, publicado em 2015¹³, Evgenidou *et al.* afirmam que embora ainda exista uma grande falta de conhecimento, este assunto tem causado reflexão e gerado interesse em várias organizações, agências e autoridades reguladoras no sentido de desenvolver estratégias de investigação para conhecer quais os riscos para a saúde pública que estes produtos acarretam. A presença dos PPCPs, dos estupefacientes e dos produtos da sua transformação nas águas de consumo humano e/ou no meio aquático depende da eficiência do tratamento efetuado nas estações de tratamento de águas residuais que, para já, não é totalmente adequada.

Vários estudos apontam para a possibilidade de implementação de uma metodologia de tratamento de águas residuais que envolva a adição de catalisadores que, sob radiação solar (ou através de iluminação artificial com energia suficiente), permita a fotodegradação de poluentes emergentes em produtos de degradação menos tóxicos (ou, preferencialmente, a total mineralização em CO₂ e H₂O). Esta abordagem pode ser uma alternativa às técnicas de tratamento que atualmente não são suficientemente eficientes na remoção desses poluentes¹⁴⁻¹⁷.

Natural e inevitavelmente, levantam-se questões sobre quais deverão ser os sistemas de catalisadores que maximizam a remoção daquelas espécies e dos seus produtos de degradação no menor tempo possível e, de preferência, utilizando menos recursos. É neste aspeto que o trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação se insere - a utilização da metrologia química como ferramenta para produzir um modelo metrológico baseado em simulações de Monte Carlo, capaz

de determinar a incerteza associada à constante de velocidade do processo de fotodegradação. Com este modelo torna-se possível comparar, com níveis de confiança tipicamente entre 95 e 99%, a rapidez com que uma dada espécie é degradada em solução usando diferentes combinações de fotocatalisadores e de energia da radiação incidente ou comparar o efeito de um fotocatalisador num conjunto de vários compostos.

A determinação da incerteza de um resultado, neste caso a constante de velocidade, é fundamental para que se consigam comparar dois valores. Todavia, determinar a incerteza de um processo físico-químico com bastantes parâmetros pode torna-se um desafio dada a complexidade do sistema em estudo. Atendendo aos modelos atuais e mais comumente usados para a determinação de incertezas, o aumento do detalhe aquando da descrição de um sistema reacional ou de um processo físico-químico gera desconforto e, por vezes, inviabiliza certos modelos de cálculo analítico.

Porém, o método adotado neste trabalho utiliza simulações de Monte Carlo para estimar incertezas, viabilizando um estudo mais detalhado, tão detalhado quanto a capacidade computacional da máquina onde são feitas as simulações. Isto porque, no fundo, o que ocorre quando se recorre a simulações de Monte Carlo em metrologia química é a repetição de todas as etapas do processo em estudo (desde a medição de volumes, pesagem de reagentes, retas de calibração, medição de absorvância, etc.) milhares de vezes como se tivessem sido executadas manualmente, baseando-se no tipo de distribuição estatística que cada etapa tende a representar (distribuição triangular, retangular, *t*-Student ou normal).

1.1. Fotocatálise – Óxidos de titânio

Os óxidos de metais, como os titanatos e o TiO_2 exibem propriedades de semicondutores^{18,19} que têm uma separação entre a banda de valência e a banda de condução, no qual não existem níveis de energia que permitam retardar a recombinação dos pares elétron/lacuna, que corresponde à energia de hiato ótico (do Inglês *bandgap energy*). Tanto o TiO_2 como as nanoestruturas de titanatos têm sido exaustivamente estudados pelas suas aplicações em fotocatálise^{20–25}. O TiO_2 é formado por estruturas octaédricas de $(\text{TiO}_2)^{6-}$ ²⁶, e pode apresentar-se em três fases distintas, *anatase*, *brookite* e *rutilo* como se ilustra na Figura 1a-c. Os titanatos apresentam uma estrutura lamelar do tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ formada por camadas de $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$ intercaladas por uma bicamada de iões sódio²⁷ (Figura 1d). Estes, tal como o TiO_2 , apresentam uma energia de hiato ótico elevada, pelo que apenas absorvem radiação ultravioleta, têm excelente transmissão ótica na zona do visível e infravermelho próximo, e elevado índice de refração e constante dielétrica²⁸.

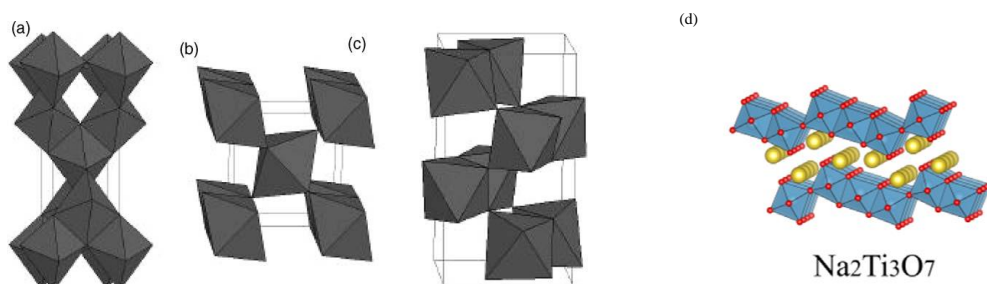


Figura 1. Estruturas cristalinas de *anatase* (a), *brookite* (b) e *rutilo* (c), três dos polimorfos do TiO_2 ²⁶. Estrutura lamelar de titanatos do tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (d)²⁷.

Os processos fotocatalíticos são, na sua grande maioria, baseados na criação de pares elétron-lacuna, e^-/h^+ , (do Inglês *electron-hole*) por interação entre o semiconductor e a radiação, Figura 2. A incidência de radiação com energia igual ou superior à da energia do hiato ótico promove a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna, h^+ , na banda de valência. Para que um semiconductor atue como um catalisador de forma eficiente, o tempo de vida do par e^-/h^+ tem de competir favoravelmente com processos de recombinação que desativam a propriedade fotocatalítica do material. Quando o tempo de vida desse par no estado excitado é suficientemente longo, pode dar-se a transferência de carga para outra espécie adsorvida à superfície do catalisador, como a água ou o oxigênio dissolvido, produzindo radicais muito reativos (por exemplo o hidroxilo – OH^- – e/ou o superóxido – O_2^-) que, por sua vez, interagem com poluentes orgânicos, levando à sua degradação total ou progressiva²⁹. A Figura 2 resume os processos fotocatalíticos que podem ocorrer à superfície dos semicondutores.

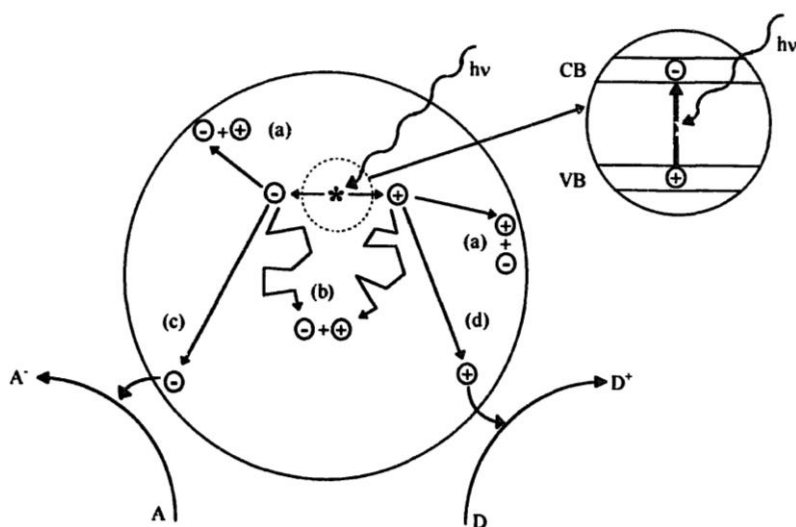


Figura 2. Principais processo que podem ocorrer à superfície de partículas semicondutoras após excitação de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB): recombinação do par elétron-lacuna à superfície do catalisador (a) ou no interior da partícula (b); redução de um aceitador de elétrons “A” (c) e oxidação de um dador de elétrons “D” (d)³⁰.

1.2. Cinética em química

Em química existem duas grandes disciplinas que se debruçam sobre reações. A termodinâmica, que se dedica à vertente energética das reações, e a cinética, que se foca na velocidade de formação ou degradação das espécies. Ou seja, de um modo geral, a termodinâmica analisa a tendência de espontaneidade, ou não, de uma reação, enquanto a cinética estuda a tendência para que uma reação ocorra em tempo útil, ou não.

1.2.1. Estequiometria e velocidade

A estequiometria da reação é o parâmetro que governa a proporção em que as espécies são consumidas ou formadas. Assim, quanto maior o coeficiente estequiométrico, maior será a variação da concentração para um dado intervalo de tempo, e vice-versa. Deste modo, facilmente

se entende que a comparação de velocidades de formação/consumo entre duas espécies depende intimamente da estequiometria.

A velocidade da reação é uma função que define o perfil de variação da concentração de um reagente ou produto com o tempo. Graficamente pode ser definida como a tangente em cada ponto num gráfico de concentração em função do tempo, cuja equação do gráfico é genericamente descrita pela equação (1).

$$r = \nu_Y^{-1} \times (d[Y] / dt) \quad (1)$$

Onde r representam a velocidade da reação, $[Y]$ simboliza a concentração molar da espécie “Y” ao tempo t e ν_Y é o coeficiente estequiométrico da espécie “Y”.

1.2.2. Parâmetros cinéticos e modelo de Langmuir-Hinshelwood

Experimentalmente existem casos em que a equação geral (1) pode ser aproximada à equação cinética (2), onde as concentrações molares de todos os reagentes envolvidos na reação são tidas em conta. Esta é uma equação empírica que relaciona, através de uma constante de proporcionalidade k , a concentração das espécies elevada a uma certa potência e a velocidade da reação.

$$r = k [Y(t)]^\alpha \times [X(t)]^\beta \times \dots \times [W(t)]^\gamma \quad (2)$$

Onde k , α , β e γ são constantes empíricas às quais se deram os nomes de constante de velocidade (k) e ordens parciais da reação (α , β e γ). $[Y(t)]$, $[X(t)]$ e $[W(t)]$ são as concentrações molares das espécies “Y”, “X”, e “W” em função do tempo t , respetivamente, e r a velocidade da reação.

A ordem parcial da reação relativa a cada espécie é um número real positivo, ou zero, e a soma de todas as ordens parciais denomina-se por ordem global da reação e é simbolizada pela letra “ n ” (equação (3)).

$$n = \alpha + \beta + \dots + \gamma \quad (3)$$

A determinação da ordem global da reação é fundamental para o estudo cinético porque é a partir desta que é possível moldar a equação cinética (2), que governa a dependência da concentração na velocidade da reação, numa equação de velocidades aplicável aos dados experimentais.

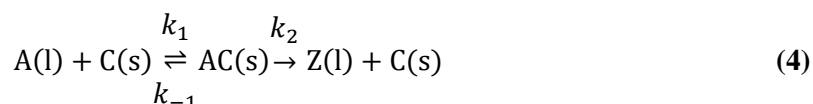
Por outro lado, a formalmente denominada “constante de velocidade” também é um parâmetro empírico que pode ser usado para inferir quantitativamente sobre a velocidade da reação. Existem argumentos que invalidam chamar “constante” a este parâmetro cinético pela sua possível dependência de fatores externos como a temperatura, a pressão, a quantidade de espécies reativas e a reatividade das mesmas, e que defendem que por esse motivo deve ser designada por “coeficiente cinético”³¹.

Existem diferentes métodos para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação, incluindo os métodos da integração, de isolamento e diferencial e o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Este último é o modelo cinético tipicamente usado para descrever a cinética de um processo catalítico heterogéneo³².

Os processos catalíticos estudados ao longo deste trabalho são, na sua essência, reações de fotodegradação de espécies dissolvidas em solução, aceleradas por compostos insolúveis e em suspensão. Neste tipo de sistemas heterogêneos (fase líquida da solução e fase sólida do catalisador) a velocidade da reação, para além de poder depender da concentração da espécie a ser degradada, depende também da interação dessa espécie dissolvida com o catalisador sólido.

Processos de adsorção e desadsorção à superfície exterior e/ou nos poros do catalisador, por parte das espécies reagentes, são fatores importantes que condicionam a velocidade da reação. Isto é, o equilíbrio entre a velocidade com que o reagente adsorve no catalisador (v_1), ficando o primeiro disponível para ser fotodegradado cataliticamente, e a velocidade com que o reagente desadsorve do catalisador (v_{-1}) pode condicionar a velocidade global da reação.

Uma decomposição catalítica heterogênea pode ser resumida em três momentos distintos (equação (4)). As espécies reagentes (A) aproximam-se do catalisador (C), interagem com este, adsorvendo-se à sua superfície (AC), e dá-se a reação de formação de produtos (Z). As constantes de velocidade destes processos foram definidas como k_1 , k_{-1} para a adsorção desorção e k_2 para a reação fotocatalítica.



1.3. Metrologia química

A metrologia química é, indiscutivelmente, um dos ramos fundamentais da química ao promover a harmonia, o rigor, a comparabilidade, a coerência e a verdadeira identidade de resultados obtidos por grupos de investigadores das mais diversas áreas geográficas e até de diferentes períodos temporais.

Ao introduzir o conceito de incerteza do resultado e exigir a sua aplicação, a metrologia química permite que qualquer indivíduo com conhecimentos de química e que siga à risca um procedimento experimental e um protocolo de determinação da incerteza, obtenha um resultado que pode ser comparado. Esta é a importância da metrologia química, a sua aplicação permite a comparação de resultados que, de outra forma, seriam apenas valores singulares – com validade e credibilidade questionáveis, uma vez que o processo que ocorreu desde a amostragem até ao resultado final, passando por todas as etapas intermédias, não dá uma indicação da qualidade do próprio valor indicado como resultado. Em oposição, resultados que apresentem um valor de incerteza associado dão uma indicação da amplitude do intervalo de confiança que, por sua vez, é uma estimativa da qualidade da medição efetuada.

Nesta área de investigação discute-se a ciência da medição aplicada a conceitos químicos que, na sua larga maioria, culminam na determinação de concentrações de analitos em soluções de vários tipos – concentração de poluentes, de contaminantes, de soluções padrão, de calibradores, de corantes, de estupefacientes, de fármacos e medicamentos, e afins. Contudo, a metrologia química não está somente retratada nas análises químicas, está também presente nos exames. A diferença reside no facto de um exame ser um tipo de medição qualitativa com um resultado nominal, ou seja, um exame tem sempre uma resposta binária – sim/não, presente/ausente, verdadeiro/falso – ao contrário de uma análise, que produz sempre um valor numérico quantitativo. Por questões práticas, doravante apenas será explorada a componente analítica da metrologia química.

Este ramo da química é tão importante que está sustentado por organizações internacionais estruturalmente bem definidas que cooperam para manter a harmonia e coerência dos resultados e da nomenclatura utilizada, respetivamente, bem como, em alguns casos, produzir soluções padrão certificadas ou outros materiais de referência certificados que podem ser comprados e usados por outros laboratórios com menor capacidade para produzir tais soluções ou materiais com valores de incerteza mais baixos. Quando se discute o organigrama da estrutura que garante a rastreabilidade (assunto que, de tão importante que é, será discutido, dedicadamente, na secção 1.3.1.1) e, de certa forma, a qualidade dos padrões produzidos, pode-se recorrer a uma metáfora visual para representar o gráfico organizacional como sendo uma “pirâmide alimentar” e a representação da incerteza das medições efetuadas nos laboratórios das várias camadas do organigrama como uma pirâmide invertida:

A alusão a uma “pirâmide alimentar” permite mostrar que a base de qualquer medição é a definição da grandeza a medir onde, geralmente, é utilizado o sistema internacional de unidades (unidades SI). Continuando com a imagem da pirâmide, esta pode ser construída por vários níveis em que, dependendo da capacidade de cada laboratório em produzir resultados mais ou menos incertos, a pirâmide terá mais ou menos níveis até atingir o topo. O topo da pirâmide corresponde, tipicamente, à medição que não produziu qualquer tipo de padrão descendente dela. Ora, quanto mais sofisticado e cuidado for o método que produz, por sua vez, uma análise mais diretamente próxima da definição da grandeza a medir, menor será o número de camadas que estão balizadas entre a base e o topo da pirâmide. O inverso também se aplica, isto é, quanto maior o número de padrões utilizados pelos diferentes laboratórios para calibrar os seus equipamentos de medição, mais camadas vão sendo adicionadas ao topo da pirâmide.

De um modo geral, quase todas as medições em química têm junto à base da pirâmide os laboratórios internacionais de calibração, como é o caso do BIPM (*Bureau International des Poids et Mesures*, sediado em Sèvres, perto de Paris, França). Subindo a pirâmide têm-se os laboratórios nacionais de calibração, tal como o Laboratório Central de Metrologia do IPQ (Instituto Português de Qualidade) e os laboratórios acreditados que, em Portugal, estão sobre a alçada do IPAc (Instituto Português de Acreditação). Os laboratórios industriais (ou de ensaio) tendem a ocupar o lugar no topo da pirâmide porque estão focados na componente prática da medição em grande escala para se manterem competitivos e, portanto, não podem despende tempo e recursos humanos/financeiros para produzir padrões com baixa incerteza. Tiram, assim, o máximo proveito de toda a estrutura piramidal criada.

Este tipo de organização dos vários laboratórios é simultaneamente útil e flexível porque permite a redução do tempo e do custo de análise ao permitir que um laboratório tenha a opção de escolha entre um padrão com maior ou menor qualidade para a calibração/validação das suas análises, atendendo às suas necessidades (a chamada análise *fit for purpose*). A robustez e credibilidade da estrutura organizacional que está por detrás de uma análise química concede, também, uma componente legal à metrologia química ao conferir a capacidade de uma análise, exame ou perícia ser utilizada como prova em tribunal.

Como foi suprarreferido, existe uma preocupação na coerência da nomenclatura presente no vocabulário metrológico, não só para harmonizar e simplificar definições, mas também pela responsabilidade de uma análise, exame ou perícia poder ser usada como prova de um crime ou como uma resposta a um quesito judicial. Daí, é fundamental que a linguagem utilizada pelo perito seja clara, concisa e não ambígua. Para tal, foram criados vários guias, como por exemplo de nomenclatura. Dois dos mais conhecidos são o VIM (Vocabulário Internacional de Metrologia) e o GUM (guia para expressar a incerteza na medição - *Guide to the expression of Uncertainty in*

Measurement), ambos criados e disponibilizados livremente pelo BIPM na sua página *online*^a. Como ambos os guias estão centrados nos termos em inglês e francês, foi adotado o guia VIM na versão luso-brasileira^b como referência para as definições metrológicas utilizadas ao longo desta dissertação. Consequentemente, cada vez que o guia VIM for referido, trata-se da versão luso-brasileira publicada graças à colaboração dos institutos IPQ – Portugal – e INMETRO – Brasil.

1.3.1. Definições e nomenclatura

Segundo o VIM, metrologia define a ciência da medição e as suas aplicações. Esta engloba todos os aspetos teóricos e práticos da medição, qualquer que seja a incerteza de medição e o campo de aplicação. Por outras palavras, é considerado como fazendo parte da metrologia o ato de medir utilizando, por exemplo, material de vidro ou uma balança, o cálculo de um valor a partir de indicações instrumentais ou a determinação experimental que indique diretamente o valor de uma grandeza.

Para clarificar o vocabulário utilizado ao longo da dissertação, foi preparada uma lista apresentando definições (segundo o VIM) dos conceitos mais importantes no contexto do trabalho experimental realizado e respetivos exemplos ilustrativos.

Alguns termos e conceitos que foram descritos (ver Anexo, Tabela A- 7) beneficiam de uma discussão mais detalhada acerca da sua relevância metrológica e aplicação em casos práticos. Começando na rastreabilidade metrológica, passando pelas condições de precisão e desenvolvendo mais o conceito de incerteza de medição.

1.3.1.1. Rastreabilidade metrológica

A rastreabilidade do resultado de uma medição é um conceito que não deve ser ignorado em metrologia. A definição clara do padrão com o qual se calibram os instrumentos/equipamentos de medição, bem como o conhecimento das referências precedentes que calibraram o dito padrão confere uma maior robustez às várias etapas da medição de uma grandeza, desde a calibração ao valor medido. Assim, a rastreabilidade metrológica requer uma hierarquia de calibração estabelecida e devidamente documentada.

O VIM recomenda a inclusão da data em que uma dada referência foi utilizada (numa análise de controlo de qualidade, por exemplo), juntamente com qualquer outra informação metrológica relevante sobre a referência, tal como a data em que foi realizada a primeira calibração da hierarquia de calibração.

Um padrão e, consequentemente, um resultado de medição pode ser rastreado de diferentes formas. O ILAC (*International Laboratory Accreditation Cooperation*) [organização internacional de organismos de acreditação que, segundo certas normas ISO/IEC (*International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission*)] considera que os elementos necessários para confirmar a rastreabilidade metrológica são uma cadeia de rastreabilidade (i.e., uma sequência de padrões e calibrações utilizada para relacionar um resultado de medição a uma referência) ininterrupta em relação a um padrão internacional ou um padrão nacional, uma incerteza de medição documentada, um procedimento de medição documentado, uma competência técnica reconhecida, a rastreabilidade metrológica ao SI e intervalos entre calibrações (ILAC P10:01/2013, válido desde janeiro de 2014)^c. Todavia, um resultado de medição pode ser rastreado a um procedimento empírico. Usualmente trata-se de um

a- Página do BIPM que contém todas as versões de ambos os guias destacados (VIM e GUM), <https://www.bipm.org/en/publications/guides/>, acedido em 08/04/19

b- Página do IPQ que contém a versão mais recente do VIM na versão luso-brasileira, http://www1.ipq.pt/PT/Metrologia/Documents/VIM_IPQ_INMETRO_2012.pdf, acedido em 08/04/19

procedimento bem documentado e descrito em normas nacionais ou internacionais que, por sua vez, define um valor para o resultado que é espectável de ser obtido, assumindo que as condições do procedimento foram respeitadas. Nalguns casos, um resultado pode ser rastreado a um valor materializado (por exemplo, no caso dos medicamentos). Em situações como estas existe um lote de material de referência que tem de ser substituído com regularidade devido ao prazo de validade do material, de modo a garantir a estabilidade do padrão.

O grande benefício de se rastrear um resultado ao SI prende-se com o facto da rastreabilidade metrológica se manter constante por um período de tempo e num espaço alargados. Contudo, tem de existir uma estrutura competente que garanta que a cadeia de rastreabilidade se mantém firme, que a competência técnica é assegurada, e que seja exigido a rastreabilidade metrológica ao SI, que muitas vezes não é praticável (caso da indústria farmacêutica, por exemplo). Apesar de ser um conceito verdadeiramente essencial para assegurar as boas práticas no funcionamento de um laboratório de análise, a rastreabilidade metrológica dum resultado de medição, tal como adverte o VIM, não assegura a adequação da incerteza de medição para um dado objetivo ou a ausência de erros humanos, apenas garante que é possível identificar o histórico e mapear o percurso de padrões de calibração na hierarquia de calibração.

1.3.1.2. Precisão de medição

Discutir a precisão de medição sem existirem medições replicadas seria como tentar produzir uma pintura a óleo sem tinta a óleo. A segunda é um pré-requisito lógico da primeira. Daí, é necessário começar por explorar a replicação de medições em química e, para tal, convém introduzir a Eurachem e os seus guias técnicos.

A Eurachem é, na sua essência, uma rede de organizações europeias (em que Portugal é um país membro, tendo como representantes nacionais o Doutor Ricardo J. N. Bettencourt da Silva e a Doutora Maria Ascensão Trancoso) que tem como objetivos estabelecer um sistema internacional de rastreabilidade metrológica de medições em química e promover boas práticas em medições analíticas. Para esse efeito, a Eurachem publica guias técnicos na sua plataforma online sobre temas no âmbito da avaliação da incerteza de medição, da validação de métodos e da aplicação de testes de aptidão aos quais os laboratórios podem estar sujeitos.

O guia Eurachem *The Fitness for Purpose of Analytical Methods*^d é uma ferramenta útil no que toca à aplicação prática de conceitos como a precisão de medição³³. Este contém vários capítulos com recomendações talhadas para a validação de métodos analíticos e foi consultado como fonte de informação na descrição e modos de aplicação da precisão de medição.

As medições em replicado são fundamentais para obter boas estimativas da precisão de medição e tendências devidas a erros sistemáticos. O objetivo de incluir medições em replicado numa experiência analítica, segundo o guia, deve ser a determinação da variabilidade típica das medições na aplicação rotineira de uma metodologia ao invés da determinação da variabilidade mínima que, não só é uma alusão errónea de qualidade analítica superior, como não é representativa do que realmente ocorre em rotina.

O grau de concordância, i.e., a magnitude da variação entre valores medidos em replicado de um mesmo material ou materiais similares, sob determinadas condições que devem ser reportadas, é uma estimativa da precisão. Visualmente, a precisão de medição pode ser representada pela distribuição numa nuvem de pontos num gráfico – quanto mais densa for a nuvem de pontos ao redor de um ponto focal, maior será a precisão desse conjunto de medições, e vice-versa.

c- Ficheiro PDF disponibilizado pelo ILAC que contém o documento que descreve a política seguida pelo ILAC no que toca à rastreabilidade metrológica de resultados de medição (ILAC P10:01/2013 ILAC Policy on Traceability of Measurement Results), 8
<https://ilac.org/?download=840> , acedido em 15/04/19

d- Página online da Eurachem que contém o guia *The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics: Second edition* (2014). <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/> . acedido em 15/04/19

O termo precisão de medição é, por vezes, utilizado para expressar exatidão de medição. Tal feito é errado e demonstra a importância das definições na separação dos dois termos. Enquanto a exatidão da medição se debruça sobre a relação entre um valor medido ou um conjunto de valores medidos e a proximidade deste a um valor tido como verdadeiro, a precisão de medição ignora a ideia de existir um valor tido como verdadeiro e foca-se na proximidade de vários valores entre si (medidos em replicado e em certas condições de precisão).

A avaliação da precisão de medição requer um número satisfatório de replicados para ser considerada uma boa avaliação. Os replicados não necessitam obrigatoriamente de ser realizados em Materiais de Referência Certificados, ou seja, não é um requisito saber qual o valor tido como verdadeiro para estimar a precisão de medição. Todavia, os materiais analisados devem ser representativos das amostras que se pretendem medir. Devem ter características como o tipo de matriz, ao tipo de analitos presentes e a concentração dos analitos, semelhantes às das amostras.

Os replicados devem ser independentes. Deve ser exigido um esforço para que cada medição em replicado inclua todo o processo de medição, desde as etapas de pré-tratamento da amostra, à medição propriamente dita. Desta maneira, há uma maior garantia da representatividade dos efeitos que o processo inteiro de medição tem na variação dos valores medidos.

A estimativa da precisão de medição requer um número mínimo de replicados para ser metrologicamente aceite. No já referido guia Eurachem, há a indicação de que o número mínimo de replicados para estimar a precisão varia consoante o procedimento experimental, podendo ir desde 6 a 15 replicados para cada material usado na análise, tipicamente. A precisão de medição pode depender da concentração do analito em questão e, portanto, é recomendado que esta seja determinada a diferentes valores de concentração num intervalo de interesse. Este intervalo pode incluir, por exemplo, uma concentração de interesse específico, juntamente com a concentração ao limite inferior e superior do intervalo de medição.

A precisão de medição é geralmente expressa numericamente na forma de um desvio-padrão, sob condições de medição especificadas. O VIM inclui outras formas de análise estatística para representar a dispersão de valores medidos como a variância ou o coeficiente de variação. No entanto, o guia Eurachem aconselha que, em casos em que a concentração medida é consideravelmente superior ao limite de deteção e existe uma relação proporcional entre a o desvio-padrão e a concentração medida ao longo do intervalo de medição, poderá ser mais apropriado estimar a precisão de medição na forma de um desvio padrão relativo que se manterá aproximadamente constante ao longo do intervalo de interesse.

Consoante o design da experiência certas condições de precisão podem ser mais adequadas que outras. Decidir quais as condições específicas com que se vai estimar a precisão de medição é uma etapa importante no processo de medição. Existem três condições de precisão de medição que diferem nos parâmetros que se mantêm constantes nos vários replicados.

A repetibilidade é uma estimativa da variabilidade nos resultados quando as medições são feitas por um único analista usando o mesmo procedimento e equipamento numa escala de tempo reduzida (tipicamente, os replicados são todos realizados no mesmo dia) – medições efetuadas em condições de repetibilidade produzem, de entre as três, a menor variação nos resultados. A precisão de medição, em condições de repetibilidade, representa-se por s_r .

Fala-se de reprodutibilidade quando as medições são levadas a cabo em diferentes laboratórios, por diferentes analistas usando os equipamentos do respetivo laboratório, podendo usar o mesmo procedimento (reprodutibilidade monoprocedimento) ou diferentes procedimentos (reprodutibilidade multiprocedimento), numa escala de tempo indefinida, mas que deve ser

reportada – medições efetuadas em condições de reprodutibilidade produzem a maior variação nos resultados. A precisão de medição, em condições de reprodutibilidade, representa-se por s_R .

Replicados em condições de precisão intermédia são replicados que, como o nome indicia, têm certos parâmetros que se mantêm constante e outros que variam de medição para medição, dentro do conjunto de réplicas. Tipicamente, condições de precisão intermédia incluem medições realizadas no mesmo laboratório, usando o mesmo equipamento, mas feitas em dias diferentes. É recomendado que, quando se opta por estimar a precisão em condições de precisão intermédia, se indique quais os parâmetros que variaram de réplica para réplica. A precisão de medição, em condições de precisão intermédia, representa-se por s_I .

1.3.1.3. Comparação de resultados

Por vezes é útil e até necessário saber se dois resultados são significativamente diferentes, ou não – por exemplo, casos em que o resultado de medição de um laboratório é, à primeira vista, diferente do resultado determinado pelo cliente. Outras vezes é importante saber se dois resultados em duplicado são significativamente iguais, ou não.

Uma das ferramentas de que um analista dispõe para lidar com este tipo de questões baseia-se nos chamados limites de precisão. Em condições de repetibilidade, o limite de repetibilidade (representado pelo “ r ”) pode ser usado para determinar, a um nível de confiança específico, se os resultados de duplicados são significativamente diferentes um do outro e pode ser calculado através da equação (5).

$$r = \sqrt{2} \times t \times s_r$$

$$r \cong 2,8 \times s_r, \text{ para um nível de confiança de aproximadamente 95\% e 19 graus de liberdade} \quad (5)$$

O fator $\sqrt{2}$ reflete a diferença entre duas medições, t contém a informação estatística, e é definido como sendo o valor da distribuição bicaudal da distribuição t -Student, para um certo número de graus de liberdade usados na estimativa da precisão em condições de repetibilidade. Precisão esta que contém a informação metrológica do procedimento de medição e está representada por s_r .

Para testar replicados obtidos noutras condições de precisão são usados os respetivos limites de precisão intermédia ou de reprodutibilidade (representados por “ R ”). Para estimar estes limites basta substituir s_r na equação (5) pela respetiva precisão s_R ou s_I .

A aplicação desta ferramenta passa por calcular a diferença entre valores “ a ” e “ b ” medidos em duplicado e estabelecer uma comparação com o valor do limite (equação (6)). Em casos onde o valor da diferença é inferior ou igual ao valor do limite de precisão, os valores medidos não são significativamente diferentes e, consequentemente, as medições dizem-se metrologicamente idênticas. Caso o valor da diferença seja superior ao valor do limite de precisão, os resultados são significativamente diferentes.

$$a - b \leq 2,8 \times s \rightarrow \text{“a” e “b” são metrologicamente idênticos}$$

$$a - b > 2,8 \times s \rightarrow \text{“a” é significativamente diferente de “b”} \quad (6)$$

1.3.1.4. Erros sistemáticos e tendências

Quando se lida com valores considerados como verdadeiros – valores de referência –, surgem dois termos no léxico metrológico: exatidão e veracidade de medição. O primeiro lida com o grau de concordância entre um valor medido e o valor tido como verdadeiro, enquanto o segundo compara a proximidade da média de um número infinito de medições repetidas com o valor de referência.

Associado à veracidade e à exatidão de medição estão os desvios entre os valores medidos e o valor verdadeiro provocados pelos erros sistemáticos. Quanto menor for o módulo das contribuições sistemáticas do erro no resultado, mais perto este estará do valor de referência – maior será a exatidão da medição.

Ambos os termos são conceções teóricas e não grandezas (e, desde logo, não é possível atribuir-lhes um valor numérico). Contudo, é possível estimar o erro sistemático de um conjunto de medições olhando para a chamada tendência de mediação.

A maneira mais prática de determinar o valor da tendência baseia-se na comparação da média de resultados de medição nas amostras de interesse (\bar{x}) usando um certo procedimento, com um valor de referência de confiança (x_{ref}). Segundo o guia Eurachem, citado na secção 1.3.1.2, existem três formas de apresentar, numericamente, a tendência de medição (b).

Caso exista um material de referência adequado, é possível calcular diretamente a tendência como mostram as equações (7) e (8).

- Determinação direta da tendência, calculando a diferença entre o valor da média de resultados de medição e o valor de referência (equação (7));

$$b = \bar{x} - x_{\text{ref}} \quad (7)$$

- Cálculo da tendência relativa, através do quociente entre a diferença entre o valor da média de resultados de medição e o valor de referência e o valor de referência (equação (8));

$$b(\%) = (\bar{x} - x_{\text{ref}}) / x_{\text{ref}} \times 100\% \quad (8)$$

O material de referência usado para estimar a tendência de medição deve ter propriedades próximas da amostra de interesse. Características como o tipo de matriz, a concentração do analito e o tipo de analito devem-se assemelhar, o mais possível, às da amostra. Materiais de referência certificados são geralmente aceites como materiais de eleição na estimativa da tendência por produzirem resultados facilmente rastreáveis.

Na ausência de um material de referência que seja ajustado à matriz da amostra que se pretende analisar, podem ser realizados estudos de recuperação em amostras fortificadas, isto é, amostras que foram deliberadamente “contaminadas” com uma concentração conhecida da(s) espécie(s) de interesse. Este modo de estimar a contribuição de erros sistemáticos na medição pode não ser adequada caso as espécies de interesse estejam em condições físico-químicas diferentes das espécies fortificantes (por exemplo, adsorvidas em materiais porosos ou noutra forma química).

- Expressar a tendência de medição como o valor da recuperação média (R') numa amostra fortificada ou, nalguns casos, como o valor da recuperação média aparente (R) (equação (9));

$$R'(\%) = (\bar{x}' - \bar{x}) / x_{\text{fort}} \times 100\% \quad (9)$$

$$R(\%) = \bar{x} / x_{\text{ref}} \times 100\%$$

Onde \bar{x}' simboliza a média do valor de concentração medido na amostra fortificada e x_{fort} corresponde à concentração adicionada à amostra.

Pode ser feito um teste estatístico para verificar se a recuperação é significativamente diferente de 1, usando a comparação (10).

$$\frac{|1 - R|}{u_R} \geq t_{\text{crit},v} \quad (10)$$

Onde R é o valor absoluto da recuperação, u_R é o valor da incerteza padrão da recuperação e $t_{\text{crit},v}$ é o valor crítico da distribuição t -Student para v graus de liberdade.

1.3.1.5. Incerteza de medições em química

A incerteza de um resultado de medição é um tema tão importante em metrologia química que a Eurachem disponibiliza um guia técnico, detalhado e inteiramente dedicado a este conceito – à sua definição, às quatro etapas que permitem estimar o valor da incerteza e à forma como este deve ser reportado no resultado de medição. O guia *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*³⁴ foi usado como fonte de informação para melhor desenvolver a introdução e aplicação do conceito da incerteza de medição em química.

A incerteza reflete a falta de conhecimento em relação ao valor da mensuranda e transforma-a num número. Esta pode ser vista como uma compilação de vários tipos de erros, provenientes de determinadas fontes de incerteza, que se acumulam ao longo do procedimento de medição. Dependendo da natureza da fonte de incerteza e/ou do procedimento de medição, uma fonte de incerteza pode, ou contribuir substancialmente, ou ter um impacto insignificante no aumento do valor da incerteza. Exemplos de fontes de incerteza comuns são a pureza dos reagentes, as condições de medição, os efeitos de matriz, efeitos aleatórios, correções do branco ou efeitos do operador. De notar que não é forçosamente obrigatório que não existam correlações entre as várias fontes de incerteza, isto é, não deve ser assumida a independência entre fontes de incerteza cegamente e sem ponderação.

Uma vez que foi invocado o termo “erro” para tentar explicar por outras palavras o conceito de “incerteza”, é de realçar que existe, por vezes alguma confusão entre o que é o erro e o que é a incerteza. Tal como no caso da precisão-exatidão, o uso inadequado dos termos erro e incerteza deve ser evitado. Existe uma distinção clara entre erro – uma conceptualização teórica que, na prática, pode ser expresso pela diferença entre um valor individual medido e um valor de referência – e incerteza – um parâmetro associado a um resultado de medição, tipicamente na

forma de um intervalo, que caracteriza a dispersão de outros valores da mensuranda igualmente prováveis.

A combinação de todas as contribuições de incerteza serve de estimativa do impacto metrológica que as várias etapas do procedimento têm no resultado de medição.

1.3.2. Tipos de distribuições de probabilidade

Os valores medidos, dependendo da operação de medição, podem ser categorizados em tipos de distribuições de probabilidade que refletem o aspeto da dispersão de valores que se espera obter para cada operação de medição.

As distribuições discutidas ao longo desta dissertação são de quatro tipos: uniforme, triangular, *t*-Student ou Gaussiana (ver Anexo, Tabela A- 8)³⁵ – no contexto de funções de densidade de probabilidade, “Gaussiana” é sinónimo de “Normal”, assim como “uniforme” é sinónimo de “retangular”.

1.3.3. Incerteza de medição

O guia Eurachem sugere que se sigam quatro etapas para corretamente estimar o valor da incerteza de medição. São elas a especificação da mensuranda – anotar claramente o objeto da análise –, a identificação das fontes de incerteza – elaborar uma lista das possíveis fontes de incerteza que estejam direta ou indiretamente ligadas à mensuranda e fontes de incerteza que advenham de aproximações ou de pressupostos estabelecidos –, quantificar as componentes de incerteza – estimar o valor de cada componente de incerteza, oriundo das diversas fontes de incerteza – e calcular a incerteza combinada – partindo da informação recolhida no passo anterior, combinar todas as componentes num único valor de incerteza.

A incerteza de um resultado pode ser estimada recorrendo a vários modelos, e por isso antes de se partir para essa estimativa da incerteza, há que ter em conta um fator determinante – o ajuste à aplicabilidade (o chamado “*fitness for the purpose*”), isto porque o cálculo de incertezas é um processo moroso e que requer o investimento de recursos e de tempo. Portanto, se para um determinado objetivo é aceitável que a incerteza do resultado seja, por exemplo, até 30% do valor paramétrico, uma abordagem que utilize a lei da propagação de incertezas poderá não ser a mais indicada uma vez que é a que requer mais investimento na derivação das expressões matemáticas e que tende a ser a que estima valores de incerteza mais baixos; talvez para um caso como este, uma abordagem interlaboratorial, caso seja possível, seja uma solução adequada (“*fit for purpose*”) porque, apesar de determinar valores de incerteza mais elevados, estima-os de um modo muito simples, relativamente rápido e pragmático.

Existem, basicamente, dois métodos de calcular o valor das componentes de incerteza que serão discutidos em detalhe nas secções que se seguem. Um envolve a listagem exhaustiva das fontes de incerteza e o cálculo das derivadas parciais com respeito à grandeza a medir – método analítico, tendo como ferramenta maioritária a lei da propagação de incertezas. A outra forma de estimar incertezas é utilizar um método numérico. Este pretende escapar ao cálculo moroso e, em alguns casos, bastante complexo das derivadas parciais das fontes de incerteza em relação à grandeza a medir, simplificando o processo através do uso de aproximações e do poder computacional gerando resultados equivalentes a milhares de experiências. Dentro deste método existem duas

ferramentas que podem ser usadas para determinar a incerteza de medição: o método de Kragten e o método de simulações de Monte Carlo.

1.3.3.1. Método analítico

O método analítico é um processo metódico que envolve, em primeiro lugar, a definição clara da equação de trabalho na forma menos simplificada possível. Isto é, a equação de trabalho deve conter todas as variáveis de entrada na sua forma extensa – por exemplo: caso a concentração molar seja um dos termos na equação, esta deve ser representada na sua forma de quociente “ n/V ” e não como “ c ”. Este processo facilita a identificação de todas as fontes de incerteza que possam afetar o resultado de medição e, consequentemente, o cálculo de incerteza que lhe está associada.

A identificação das fontes de incerteza realiza-se tipicamente a partir da equação de trabalho, elaborando um diagrama de causa-efeito, também designado por diagrama de Ishikawa. Este diagrama promove a leitura rápida das diferentes contribuições da incerteza no valor da mensuranda. No eixo principal estão representadas as contribuições que mais diretamente afetam o resultado de medição, nos ramos secundários estão expressas as contribuições dos efeitos aleatórios, sistemáticos e outros que se apliquem às grandezas de entrada, que alimentam o eixo principal (Figura 3). A complexidade de um diagrama de causa-efeito depende do número de etapas e complexidade do procedimento de medição.

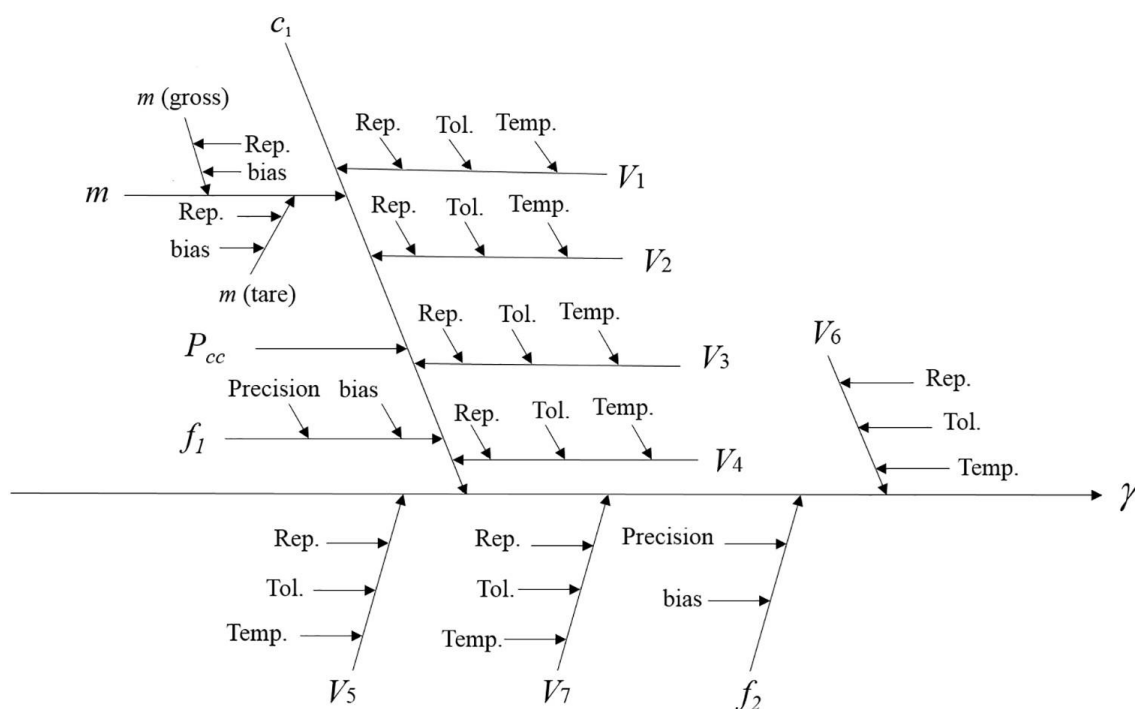


Figura 3. Diagrama de causa-efeito que mostra as componentes, que contribuem para o aumento da incerteza, dos vários parâmetros (m , P_{cc} , f_1 , f_2 e $V_1 - V_7$) que afetam a determinação da dureza total da água (γ). Figura retirada de ³⁶.

O método analítico é baseado na propagação do desvio padrão e, de uma maneira simplificada, utiliza a derivação da equação de trabalho em relação à grandeza de saída (grandeza cujo resultado de medição se pretende saber) para determinar o valor da chamada incerteza-padrão referente à grandeza de saída.

Com o desenvolvimento deste método foram criados atalhos matemáticos que permitem, para funções aditivas ou multiplicativas, uma rápida derivação de expressões relativamente simples. Estes atalhos foram implementados na lei da propagação da incerteza – o método mais detalhado para estimar incerteza.

Lei da propagação de incertezas

A lei da propagação de incertezas é, no fundo, uma forma analítica de combinar os valores das incertezas de todas as contribuições. Esta lei pressupõe que os valores das incertezas das grandezas de entrada estão expressos como incerteza-padrão, tipicamente na forma de desvio-padrão, a que corresponde um nível de confiança de, aproximadamente, 68%.

Foram estabelecidas algumas equações uniformizadas para determinar o valor de incerteza de certos passos num procedimento de medição, como pesagens, medições de volume, diluições e até determinações instrumentais³⁷. Com as incertezas-padrão calculadas, a forma de as combinar depende da equação de trabalho. A forma geral de combinar incertezas implica, entre outras operações, a multiplicação do coeficiente de variação da fonte de incerteza em relação à mensuranda pelo valor da incerteza-padrão da fonte de incerteza. A equação geral para a combinação de incertezas toma a forma apresentada na equação (11).

$$u_F(x_1, \dots, x_n) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta x_i}{\delta F} u_{x_i} \right)^2} \quad (11)$$

Onde “ u_F ” corresponde à incerteza-padrão combinada, “ F ” é a variável que representa a mensuranda que, por sua vez, depende de “ n ” grandezas de entrada (x_1, x_2, \dots, x_n). O quociente $\frac{\delta x_1}{\delta F}$ é o coeficiente de variação da mensuranda em relação à grandeza de entrada x_i e u_{x_i} é a incerteza-padrão relativa à variável x_i .

Particularizando a expressão anterior, se a equação de trabalho (12) é algo como

$$f(a, b, c) = \frac{a+b}{c} \quad (12)$$

A mensuranda “ f ” depende apenas de 3 grandezas de entrada, sendo a combinação das incertezas-padrão expressa pela equação (13).

$$\begin{aligned} u_f(a, b, c) &= \sqrt{\left(\frac{\delta a}{\delta f} u_a \right)^2 + \left(\frac{\delta b}{\delta f} u_b \right)^2 + \left(\frac{\delta c}{\delta f} u_c \right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{b}{c} \times u_a \right)^2 + \left(\frac{a}{c} \times u_b \right)^2 + \left(-\frac{a+b}{b^2} \times u_c \right)^2} \end{aligned} \quad (13)$$

Existem regras que simplificam a derivação analítica quando equações de trabalho são relativamente simples e não existe mistura de diferentes operações matemáticas do mesmo tipo. Quando a equação matemática envolve adições e subtrações ou multiplicações e divisões, as equações (14) e (15), respetivamente, são comumente usadas.

$$F(x_1, \dots, x_n) = k_1 x_1 + \dots + k_n x_n \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
u_F(x_1, \dots, x_n) &= \sqrt{\sum_{i=1}^n (k_i \times u_{x_i})^2} \text{ se } x_i \text{ é uma constante, } k_i = 0 \\
F(x_1, \dots, x_n) &= k_1 x_1 \times \dots \times k_n x_n \\
\frac{u_F(x_1, \dots, x_n)}{F} &= \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{k_i \times u_{x_i}}{x_i} \right)^2} \quad (15)
\end{aligned}$$

Durante a determinação da incerteza de uma determinada fonte, pode ocorrer que seja apresentado um valor de incerteza pré-determinado, por exemplo, no certificado de uma solução padrão. Nessa eventualidade, podem ocorrer três situações: sabe-se que o valor foi estimado experimentalmente através da dispersão de medições repetidas; há informação referente ao nível de confiança do valor da incerteza – implicitamente dizendo que se trata de um valor de incerteza expandida; não há qualquer tipo de informação relativa à origem do valor de incerteza.

No primeiro caso a forma mais correta de prosseguir será tratar o valor como se fosse um desvio-padrão. Quando se tem informações acerca do nível de confiança do valor de incerteza expandida, deve-se aceder a uma tabela de distribuição Normal e dividir o valor da incerteza pelo respetivo valor da tabela, para o dado nível de confiança. Por exemplo, um determinado certificado de calibração indica que a concentração de uma solução de sulfato de cobre (II) é (10 ± 3) mg/mL, para um nível de confiança de 99%. Ora, consultando a tabela de distribuição Normal, o valor crítico a 99% nível de confiança é aproximadamente 3, ou seja, a incerteza-padrão será $(3 \text{ mg/mL}) / 3 = 1 \text{ mg/mL}$, aproximadamente.

Circunstancialmente, um valor de incerteza não apresenta qualquer informação acerca da forma como foi estimado. O que se recomenda nestes casos é assumir que o resultado tem uma distribuição retangular e dividir o valor da incerteza por $\sqrt{3}$.

1.3.3.2. Métodos numéricos

Ao contrário do método analítico, os métodos numéricos executam a determinação da incerteza de uma forma aproximada – o nível de detalhe metrológico que é exigido no caso da lei da propagação da incerteza não tem reflexo nos métodos numéricos.

A diminuição do número de operações matemáticas eventualmente complexas através do uso racional de aproximações reduz o tempo despendido a calcular o valor da incerteza e permite uma maior automatização. Todavia, estes métodos produzem, inerentemente, valores de incerteza maiores e, no caso do método de Kragten, não é possível determinar a contribuição percentual das várias fontes de incerteza em relação à incerteza combinada.

Método de Kragten

O método de Kragten é um método numérico desenvolvido por J. Kragten no seu artigo publicado em 1994³⁸. Neste, o autor sugere uma alternativa à lei da propagação de incertezas, envolvendo folhas de cálculo como o MS Excel.

Como Kragten relata no seu artigo, existe uma certa relutância em usar a lei da propagação de incertezas, por causa da complexidade dos cálculos, do tempo despendido nos cálculos e da maior propensão para cometer erros, visto que na maioria dos casos, a equação de trabalho envolve operações matemáticas mais complexas que as quatro operações básicas.

Assim sendo, Kragten desenvolveu um procedimento universal que pode ser aplicado à mão com o auxílio de uma calculadora ou usando uma folha de cálculo. Este procedimento baseia-se na aproximação expressa na equação (16).

$$\frac{\delta x}{\delta F} \cong \frac{\Delta x}{\Delta F} = \frac{(x \mp u) - x}{\Delta F} = \mp \frac{u}{F_{x \mp u} - F} \quad (16)$$

O método proposto envolve a construção de uma tabela com $6 + v$ linhas e $4 + v$ colunas (onde v é o número de grandezas de entrada), tal como apresentado na Figura 4 ^f.

	Valor da grandeza	Incerteza-padrão	Incerteza-padrão relativa	a	z	e	r	t												
a	2974	70.000000	2.4%	3044.00	2974	2974	2974	2974												
z	5.49E+05	9.02E+03	1.6%	549400.00	558417.00	549400.00	549400.00	549400.00												
e	0.0866	1.732E-05	0.0%	0.0866	0.0866	0.0866173	0.0866	0.0866												
r	1.6	0.0028	0.2%	1.6	1.6	1.6	1.6028	1.6												
t	1	0.05	5.0%	1	1	1	1	1.05												
Equação de trabalho	F = [a/(z e)] r t																			
F (µg/g)	100.0	5.8	5.8%	102.4	98.4	100.0	100.2	105.0	Valor da função (calculado atendendo aos incrementos)											
		(k = 1)		-2.354	1.615	0.020	-0.175	-5.001	Diferença (função - função incrementada)											
				5.54E+00	2.61E+00	4.00E-04	3.06E-02	2.50E+01	(Diferença) ²											
Fator de cobertura usado para expandir a incerteza-padrão combinada		1						3.32E+01	Soma(Diferença ²) = incerteza-padrão combinada ao quadrado (u _c ²)											
								5.76	Incerteza-padrão combinada(u _c)											

Figura 4. Exemplo de uma folha de cálculo usada para aplicar o método de Kragten na determinação da incerteza-padrão combinada.

O primeiro passo deve ser preencher com valores experimentais, nomeadamente a média de cada grandeza de entrada e a respetiva incerteza-padrão nas duas colunas coloridas, respetivamente. A restante tabela é construída da seguinte forma: copiar o valor da grandeza na primeira coluna, primeira linha (a) e colar ao longo da primeira linha de grandezas e repetir para as outras grandezas de entrada (de a a t); ao longo da diagonal (de tom escuro na Figura 4) somar/subtrair o valor da grandeza dessa linha com o respetivo valor de incerteza (exemplo: $a + u_a$) e repetir nas outras linhas; por baixo da última grandeza de entrada, é calculado o valor da mensuranda utilizando a equação de trabalho e os valores das grandezas de entrada que devem estar nas linhas antecedentes – obtendo-se assim o valor da função F e v valores de funções para cada variável incrementada $F_{v \mp u}$ (no caso do exemplo, porque existem 5 grandezas de entrada, são gerados 5 valores diferentes de $F_{v \mp u}$); calcular a diferença entre o valor de cada $F_{v \mp u}$ e F para cada grandeza de entrada; calcular o quadrado da diferença obtida no passo anterior; calcular o somatório das v diferenças ao quadrado; calcular a incerteza-padrão combinada determinando a raiz-quadrada da soma anterior.

A aproximação pensada por Kragten toma um incremento infinitesimal característico da lei de propagação da incerteza e transforma-o num incremento mensurável, ou seja, o coeficiente de variação correspondente à variável x da função $F(x, \dots, n)$ é aproximado ao quociente entre o valor da incerteza – u – e a diferença entre o valor da função calculado usando a variável x incrementada u unidades – $F_{x \mp u}$ – e o valor da função calculado sem incremento em x – F .

O método de Kragten também pode testar a linearidade da equação de trabalho. Ao subtrair o valor da incerteza-padrão combinada usando o processo aditivo pelo valor usando o processo

subtrativo, se o resultado for inferior a 20% os desvios à linearidade não afetam a estimativa da incerteza significativamente.

Apesar de ser uma solução fácil de implementar, o método de Kragten não ultrapassa os desafios impostos pelo cálculo analítico subjacente aos dois métodos já referidos. Uma das alternativas disponíveis é a aplicação do método de Monte Carlo.

Método de simulação de Monte Carlo

As simulações de Monte Carlo datam da década de 40, quando começam a ser utilizadas para substituir o cálculo analítico de expressões complexas. Na altura o método foi desenvolvido para estudar a difusão de neutrões em materiais capazes de sofrerem fissão – parte do chamado Projeto Manhattan durante a 2ª Guerra Mundial e, por motivos de sigilo militar, foi-lhe atribuído o nome de código Monte Carlo (referente à cidade de Monte Carlo, no Mónaco) ³⁹.

O guia *ISO/IEC Guide 98-3:2008/Suppl 1:2008* descreve as vantagens em usar este método para combinar incertezas como sendo: a redução dos recursos analíticos usados em modelos complexos ou não lineares, uma vez que não há necessidade de calcular derivadas parciais que alimentem o coeficiente de sensibilidade; a melhor estimativa do resultado simulado quando se usam modelos não lineares, especialmente quando as grandezas de entrada têm uma distribuição assimétrica; a flexibilidade em utilizar o fator de cobertura para expandir a incerteza-padrão segundo um determinado nível de confiança ou determinar o intervalo de cobertura para um determinado nível de confiança quando a distribuição da mensuranda não pode ser aproximada a uma distribuição Gaussiana (em casos onde, por exemplo, a grandeza de entrada dominante não tem uma distribuição normal ou o modelo usado para estimar o valor da mensuranda é não linear).

A maneira corrente de introduzir o método de Monte Carlo na estimativa das incertezas-padrão e combinação das mesmas e, subsequentemente, expandir para um nível de confiança adequado é desenvolver os cálculos/simulações numa folha de cálculo. A folha de cálculo deve conter informação estatística que denote o grau de dispersão dos resultados, o tipo de distribuição e, eventualmente, informação em relação à correlação de variáveis ⁴⁰. Com base neste conjunto de dados iniciais, o método de Monte Carlo partindo de todas as etapas experimentais que introduzem fontes de incerteza simula milhares de resultados de medição dispersos em torno dos valores mais prováveis dessas grandezas (adquiridos pelas medições desempenhadas ao longo do procedimento).

A folha de cálculo deve conter nove linhas. As linhas devem ser preenchidas com o nome da grandeza, a unidade da grandeza, o valor medido ou a média dos valores medidos, o tipo de distribuição dos efeitos sistemáticos, o valor da tendência ou erro máximo ou incerteza-padrão que contabiliza os efeitos sistemáticos, o tipo de distribuição dos erros aleatórios, o desvio-padrão ou a incerteza-padrão que contabiliza os efeitos aleatórios, o coeficiente de expansão volumétrica que contribui para a componente aleatória da dispersão dos resultados de medição e o número de graus de liberdade. Ao longo de cada linha da folha de cálculo, são digitadas as informações que dizem respeito à grandeza em questão (que, normalmente, está representada na primeira das nove linhas). A Figura 5 serve de exemplo.

Variável	m	P	Vss	Fórmula		Fórmula		...
				$\gamma_{SS} = m \cdot P / V_{SS}$	$V1$	$V2$	$V1/V2$	
Unidades:	μg	no units	mL	$\mu\text{g/L}$	mL	mL		...
Valor:	20400	0.99	1000	20210.39519	100	200	0.5000029	...
Distribuição dos efeitos sistemáticos:	Rectangular	Rectangular	Rectangular		Rectangular	Rectangular		
Ef. sistem. (valor da tendência, erro máximo ou incerteza-padrão):	100	0.01	0.4		0.08	0.15		...
Distribuição dos efeitos aleatórios:	t-Student	Rectangular	t-Student		t-Student	t-Student		
Ef. aleatórios (desvio-padrão ou incerteza-padrão):	96		0.109146		0.016927112	0.04378		...
Graus de liberdade, v:	9		9		9	9		...
Ef. aleatórios (coeficiente de expansão volumétrica):			0.00021					...
Incerteza-padrão combinada, u:	288.4599637	0.00575548	0.524441821	317.8169597	0.050808824	0.106980144	0.0003606	...
Média da simulação:	20408.1661	0.990225401	999.9221552	20210.39519	99.99945746	199.9978297	0.5000029	...
Desvio-padrão da simulação:	288.4599637	0.00575548	0.524441821	317.8169597	0.050808824	0.106980144	0.0003606	...
Simulação Índice	Resultado	Resultado	Resultado	Resultado	Resultado	Resultado	Resultado	Resultado
1	20549.3653	0.989623553	999.9357538	20337.44251	99.93578134	199.8330164	0.5000964	...
2	20309.17424	0.999126559	1000.818744	20274.83547	99.96995172	199.8755905	0.5001609	...

Figura 5. Exemplo de folha de cálculo usada para aplicar o método de simulações de Monte Carlo na determinação da incerteza-padrão combinada.

As quatro últimas linhas da Figura 5 dizem respeito à simulação computacional. Nestas são gerados resultados pseudoaleatórios que respeitam o tipo de distribuição das contribuições aleatórias e sistemáticas segundo algoritmos previamente desenvolvidos e disponíveis na literatura^{35,41}. A média de todas as simulações dá uma indicação do resultado de medição mais provável e o desvio-padrão pode ser assumido como a incerteza-padrão do respetivo resultado, devido à natureza do algoritmo.

2. Secção experimental

2.1. Materiais, reagentes e equipamentos

Neste estudo foi utilizado material volumétrico de qualidade “A” ou “AS”, maioritariamente pipetas (graduadas e volumétricas), balões volumétricos e uma bureta. Foram também utilizados, esporadicamente, provetas e micropipetas para medições de volume adequadas ao uso deste tipo de material. Todas as pesagens foram realizadas numa balança KERN ALJ (modelo 160-4a, com reprodutibilidade certificada de 0,1 mg).

O azul de metileno – MB – (85,7% puro, número CAS 61-73-4) e a sulfametazina – SMZ – (99% puro, número CAS 57-68-1) foram da Sigma-Aldrich. Os fotocatalisadores de TiO₂ e de titanatos dopados com ruténio, {Ru(1%)TNT} e {Ru(1%)TNW}, e não dopados, TNW, foram gentilmente cedidos pela Doutora Olinda C. Monteiro e sintetizados e caracterizados no seu laboratório pelos métodos descritos na literatura ⁴²⁻⁴⁴. As nanopartículas de TiO₂ comercial (P25, Degussa, 99% puro, número CAS 13463-67-7) foram obtidas da Sigma-Aldrich.

As soluções foram preparadas com água ultra-pura obtida de um aparelho Milli-Q da Millipore. O metanol tinha qualidade para HPLC. Os eluentes em HPLC (água ultra-pura e metanol) foram desarejados usando um banho de ultrassons (Branson 3200 Sotel) e filtrados numa membrana microporosa antes da sua utilização.

Os ensaios de validação e de análise de amostras contendo azul de metileno foram realizadas por espectroscopia de UV-visível (espectrofotómetro Shimadzu UV-2600PC), no intervalo entre 200 e 800 nm, em cuvettes de quartzo com 1 cm de percurso ótico. As amostras e os ensaios de validação de soluções de sulfametazina foram analisadas num cromatógrafo DIONEX (Ultimate 3000) equipado com uma coluna de fase reversa da Phenomenex (Luna C18 (2) 100 A, 4,6 x150 mm, 3 µm), acoplada a um detetor de díodos (DAD) da DIONEX (Ultimate 3000), utilizando o programa CHROMELEON® (Chromatography Management System, versão 6.70) para a análise dos cromatogramas. A fase móvel consistiu numa mistura binária de metanol/água (45% MeOH / 55% H₂O) previamente desarejada sob um fluxo de 0,5 mL/minuto, e com um *loop* de 10 µL. Todas as experiências foram elaboradas em condições de pressão e temperatura normais, PTN, e em modo isocrático. Cada alíquota das amostras e calibradores foi analisada apenas uma vez de modo a minimizar o efeito da radiação dos equipamentos de medição.

A fotodegradação das espécies químicas foi processada num fotoreator de vidro com uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio (450 W, Hanovia), capaz de emitir radiação até 48% na zona do ultravioleta e até 43% na região visível do espectro eletromagnético. A lâmpada era colocada dentro de um tubo de quartzo de paredes duplas onde circulava água para refrigeração do sistema usando um sistema de circulação constante de água a aproximadamente 15 °C (Lauda Ecoline E100 e RE110), e este submerso na solução a degradar (150 mL) sob agitação magnética. Ao fotoreator estava ainda conectada uma bomba peristáltica (Watson Marlow, mod. 403U/L2, 50 rpm) para a recolha de amostras.

A fotodegradação deu-se numa hotte escura, para reduzir a exposição à luz exterior e para proteção do operador. A separação do catalisador das amostras recolhidas foi conduzida numa centrífuga (Mixtasel-BLT, Selecta) a 2500 rpm durante 5 minutos.

2.2. Procedimento laboratorial

O esquema da Figura 6 ilustra o procedimento adotado para a preparação dos calibradores, irradiação e análise de amostras e determinação dos parâmetros cinéticos para o caso do MB, contudo o procedimento foi semelhante para a SMZ, substituindo o espectrofotômetro pelo aparelho de HPLC-DAD. Começou-se por preparar a solução que foi irradiada ($\gamma_{ss} = 20 \text{ mg/L}$) por dissolução de cerca 20 mg de MB ou SMZ num balão volumétrico de 1 L. Seguiu-se uma diluição na proporção 1:2 ($\gamma_{ds} = 10 \text{ mg/L}$) e, a partir desta solução diluída, foram preparados os três calibradores de concentração não nula para a determinação do MB – $\gamma_I = 300 \text{ }\mu\text{g/L}$, $\gamma_{II} = 500 \text{ }\mu\text{g/L}$, $\gamma_{III} = 1000 \text{ }\mu\text{g/L}$ – e da SMZ – $\gamma_I = 5 \text{ }\mu\text{g/L}$, $\gamma_{II} = 50 \text{ }\mu\text{g/L}$, $\gamma_{III} = 100 \text{ }\mu\text{g/L}$ (ver detalhes abaixo, secção 2.2.2.1 e seguintes).

Cada amostra e replicado dos calibradores foi analisada apenas uma vez para evitar a fotodegradação por ação da radiação dos equipamentos de medição. A análise dos sinais dos calibradores contendo MB foi repetida quatro vezes e a dos que continham SMZ foi repetida cinco vezes. No caso do ensaio com MB foi utilizado um espectrofotômetro para medir a área por baixo do espectro e compreendida entre os 550 e os 700 nm. Para o ensaio com SMZ foi usado um cromatógrafo de HPLC com detetor DAD e a medição da absorvância foi realizada aos 270 nm por determinação da área do pico ao tempo de retenção $t_R \cong 5,6$ minutos.

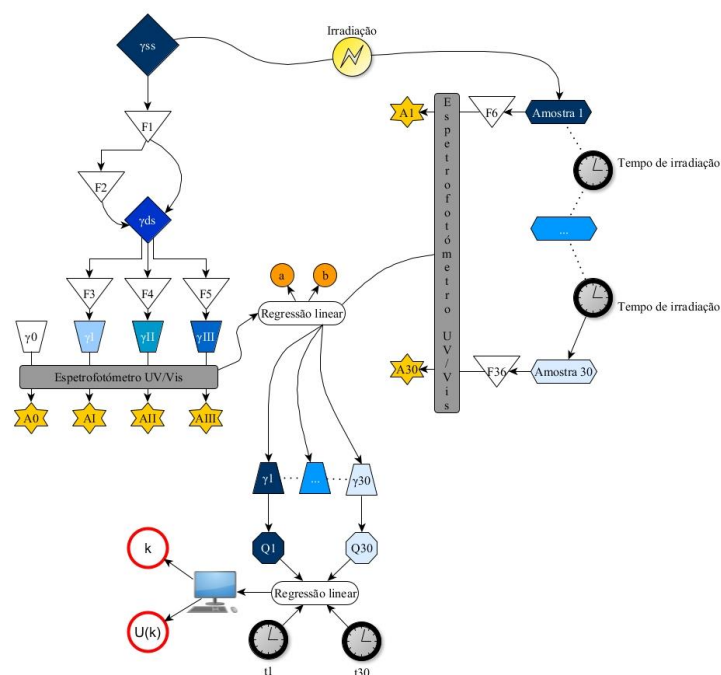


Figura 6. Esquema que resume o procedimento de medição e determinação do valor da constante de velocidade e respectiva incerteza expandida da fotodegradação do MB. γ_{ss} e γ_{ds} - concentrações da solução-mãe e solução-mãe diluída, F_1 a F_{36} - fatores de diluição, γ_I a γ_{III} - calibradores de concentração e γ_0 - branco, A_0 a A_{III} - valores de absorvância dos calibradores e A_1 a A_{30} - valores de absorvância das amostras recolhidas aos tempos t_1 a t_{30} , γ_1 a γ_{30} - concentrações das amostras obtidas a partir da regressão linear, Q - parâmetro da equação (37), k - constante de velocidade obtida a partir da equação (38) ou através de simulações de Monte Carlo, e $U(k)$ - valor da incerteza expandida.

Fotodegradação catalítica de poluentes

Para a fotodegradação dos poluentes MB e SMZ foram efectuados ensaios sem catalisador (fotólise) e com catalisador em suspensão. Os catalisadores usados foram: (i) nanopartículas de

TiO₂ comercial P25 (designado por TiO₂-P25) e TiO₂ sintetizado em laboratório (designado por TiO₂), para a degradação do azul de metileno, e (ii) nanofios e nanotubos de titanatos dopados com 1% de ruténio, {Ru(1%)TNT} e {Ru(1%)TNW} e TNW não dopados, para a sulfametazina. A área superficial destas nanopartículas foi obtida pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) no laboratório da Doutora Olinda Monteiro e é de 90, 78, 238, 220 e 232 m² g⁻¹ para o TiO₂-P25, TiO₂, TNW, {Ru(1%)TNT} e {Ru(1%)TNW}, respectivamente^{43,45}.

Foram decantados 150 mL da solução-mãe de concentração γ_{ss} e, em todos os ensaios à exceção da fotólise (fotodegradação apenas por ação da luz sem catalisador), foram adicionados 20 mg de catalisador. Este foi suspenso na solução usando um banho de ultrassons e a mistura foi deixada em agitação durante 1 hora no escuro para que se atingisse o equilíbrio de adsorção/dessorção. Após essa hora foi iniciada a irradiação da solução durante um período máximo de 2 horas ou, no caso do MB, até que se notasse a descoloração completa em duas colheitas consecutivas.

As alíquotas da solução resultante da fotodegradação de MB e SMZ ao longo do tempo foram recolhidas via uma bomba peristáltica a $t = -60, 0, 2, 5, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105$ e 120 minutos ($t = -60$ min corresponde à solução original (mãe), $t = 0$ à hora no escuro e $t = 2, \dots, 120$ min. aos tempos de irradiação).

Após a colheita das alíquotas e separação do catalisador, o sobrenadante foi devidamente diluído de maneira a que a absorvância das amostras fotodegradadas se enquadrasse no intervalo de calibração.

Por fim, calculou-se o valor de Q para cada amostra e, a partir da regressão linear de $Q(t)$, determinou-se a constante de velocidade e a incerteza expandida por simulações de Monte Carlo.

De salientar que todos os cálculos foram efetuados pela folha de cálculo propositadamente preparada para os testes desenvolvidos ao longo desta dissertação.

2.2.1. MB – Validação do método

O método de análise quantitativa da concentração de azul de metileno por espectrofotometria no intervalo de comprimentos de onda [550; 700] nm da radiação visível foi validado num trabalho anterior⁴⁶, cujas etapas de validação incluíram a definição inicial do limite de deteção, a definição do intervalo de calibração do instrumento, a verificação inicial da homogeneidade de variâncias no intervalo de calibração, a definição do procedimento para a preparação dos padrões de calibração, a análise da linearidade do sinal e da homogeneidade de variâncias no intervalo de calibração e, por fim, a avaliação da incerteza da medição.

2.2.2. MB – Calibração

Usualmente, na construção de curvas de calibração onde se aplica a proporcionalidade direta entre a absorvância da radiação e a concentração de uma espécie em solução, evidenciada pela lei de Beer-Lambert, adotam-se pressupostos inflexíveis relacionados com os modelos paramétricos da regressão linear, dos quais se destaca o método dos mínimos quadrados como sendo o que mais vezes é empregue para o ajuste da equação de uma reta aos pontos experimentais. Neste, assumem-se várias imposições, tais como a homocedasticidade de variâncias, a resposta instrumental variar proporcional ou linearmente com a concentração e a insignificância da incerteza da preparação dos padrões de calibração comparativamente à incerteza do sinal obtido.

No caso específico da fotodegradação do azul de metileno, como foi referido anteriormente, o método experimental foi validado para obedecer a todos os pressupostos impostos pelo método

dos mínimos quadrados. Por conseguinte, foram preparados calibradores com teores compreendidos no intervalo de calibração validado $[0; 876] \mu\text{g L}^{-1}$.

Com o intuito de perceber qual o impacto da qualidade da calibração no resultado de medição, foram construídas três curvas de calibração – A, B e C – com diferentes níveis de rigor.

2.2.2.1. Calibradores de qualidade “A”

A calibração de qualidade “A” foi iniciada com a pesagem de 19,9 mg de azul de metileno (87,5% puro), diluídos num balão volumétrico de 1 L. Após homogeneização, a solução-mãe ($17\,412 \mu\text{g L}^{-1}$) preparada serviu como solução base para os estudos de fotodegradação. Diluiu-se a solução-mãe anterior, medindo 100 mL desta para um balão volumétrico de 200 mL. A nova solução-mãe diluída ($8\,706 \mu\text{g L}^{-1}$) foi utilizada para preparar os calibradores (ver Anexo, Figura A- 1). O calibrador de concentração γ_0 consiste num ensaio “branco”, contendo apenas água ultra-pura. A preparação do calibrador de concentração γ_I ($261 \mu\text{g L}^{-1}$) foi conseguida através da medição, por meio de uma bureta Metrohm 877 Titrino, de 15 mL da solução-mãe diluída para um balão volumétrico de 500 mL. Os calibradores de concentração γ_{II} ($435 \mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} ($871 \mu\text{g L}^{-1}$) foram preparados por medição, usando a mesma bureta, de 25 mL e 20 mL da solução-mãe diluída para balões volumétrico de 500 mL e de 200 mL, respectivamente.

Mediu-se a absorvância dos quatro calibradores em quadruplicado (ver Anexo, Figura A- 2 e A- 5) no espectrofotómetro na gama de comprimentos de onda compreendida entre os 200 e os 800 nm. A Figura 7(a) mostra os espectros de absorvância do MB para os 4 calibradores preparados.

A partir dos espectros obtidos, a determinação das áreas sob o espectro para o segmento entre os 550 e 700 nm permitiu determinar o valor da absorvância nesse intervalo e construir a curva de calibração. Traçou-se a curva de calibração simulada que se mostra na Figura 7(b).

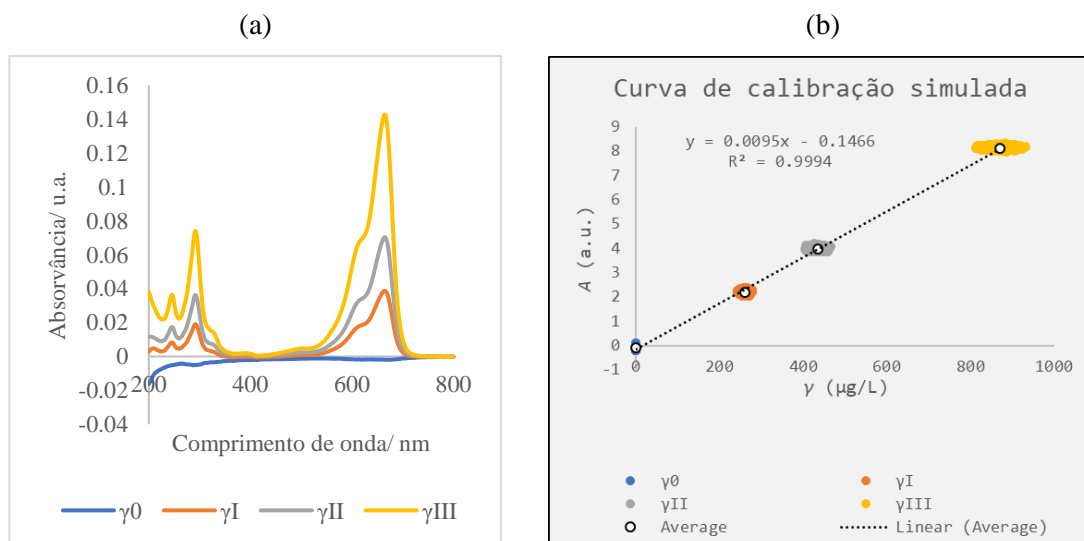


Figura 7. (a) Espectros de absorvância do MB às concentrações γ_0 (branco), γ_I ($261 \mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} ($435 \mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} ($871 \mu\text{g L}^{-1}$) (os valores de absorvância aqui representados são a média de quatro replicados de calibradores de qualidade A). (b) Gráfico da curva de calibração cujos pontos foram simulados 10 000 vezes.

2.2.2.2. Calibradores de qualidade “B”

Foi preparada uma nova solução-mãe ($87\,062\ \mu\text{g L}^{-1}$) pesando 19,9 mg de azul de metileno (87,5% puro), posteriormente dissolvidos num balão volumétrico de 200 mL. A solução-mãe foi submetida a duas diluições sucessivas, uma primeira ($17\,412\ \mu\text{g L}^{-1}$) em que se mediram 50 mL para um balão volumétrico de 250 mL e uma segunda ($8\,706\ \mu\text{g L}^{-1}$) onde se retiraram 50 mL da primeira solução diluída para um balão volumétrico de 100 mL.

O calibrador de concentração γ_0 consiste num ensaio “branco”, contendo apenas água ultra-pura. Na preparação dos calibradores de concentração γ_I ($261\ \mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} ($435\ \mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} ($871\ \mu\text{g L}^{-1}$) foram pipetados 3, 5 e 10 mL da solução-mãe diluída, usando pipetas graduadas, para balões volumétricos de 100 mL (ver Anexo, Figura A- 7).

A medição da absorvância foi efetuada do modo descrito acima para os calibradores de qualidade “A”, (ver Anexo, Figura A- 2 e). Os espectros obtidos encontram-se-na Figura 8(a) e a curva de calibração simulada na Figura 8(b).

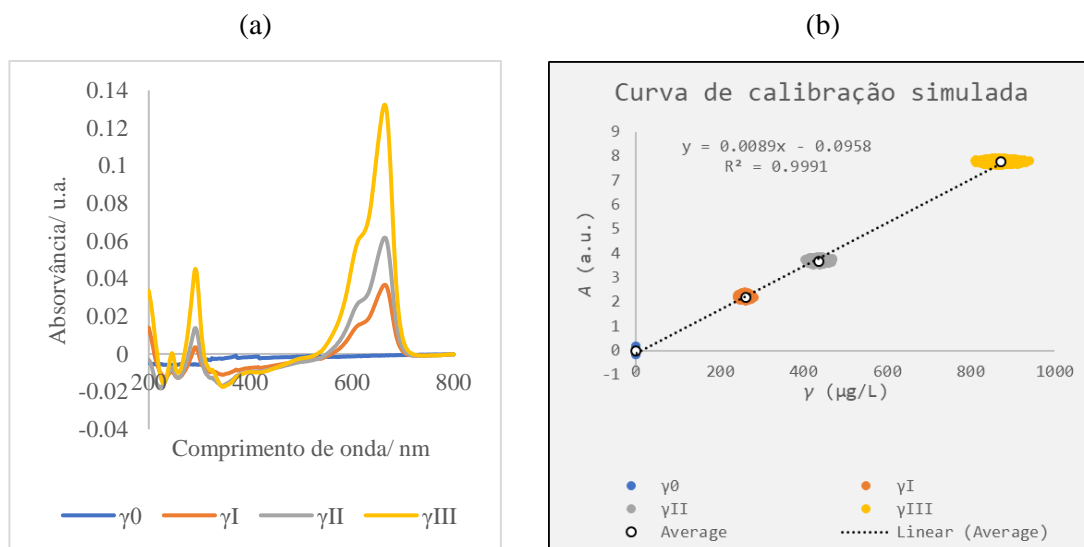


Figura 8. (a) Espectros de absorvância do MB às concentrações γ_0 (branco), γ_I ($261\ \mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} ($435\ \mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} ($871\ \mu\text{g L}^{-1}$) (os valores de absorvância aqui representados são a média de quatro replicados de calibradores de qualidade B). (b) Gráfico da curva de calibração cujos pontos foram simulados 10 000 vezes.

2.2.2.3. Calibradores de qualidade “C”

A solução-mãe diluída da preparação “B” foi também utilizada na preparação dos calibradores de qualidade “C”.

O calibrador de concentração γ_0 é igual aos anteriores. Os calibradores de concentração γ_I ($261\ \mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{II} ($435\ \mu\text{g L}^{-1}$) foram preparados através da medição (pipeta graduada de 5 mL) de 0,75 e 1,25 mL, repetitivamente, da solução-mãe diluída para balões volumétricos de 25 mL. Para a preparação do calibrador de concentração γ_{III} ($871\ \mu\text{g L}^{-1}$) diluiu-se, usando uma pipeta graduada de 10 mL, 2,5 mL da solução-mãe diluída num balão volumétrico de 25 mL (ver Anexo, Figura A- 8).

A medição da absorvância dos espectros da Figura 9 (a), foi efetuada do modo descrito acima para os calibradores de qualidade “A” e “B”, (ver Anexo, Figura A- 3 e A- 9). Traçou-se a curva de calibração simulada que se mostra na Figura 9 (b).

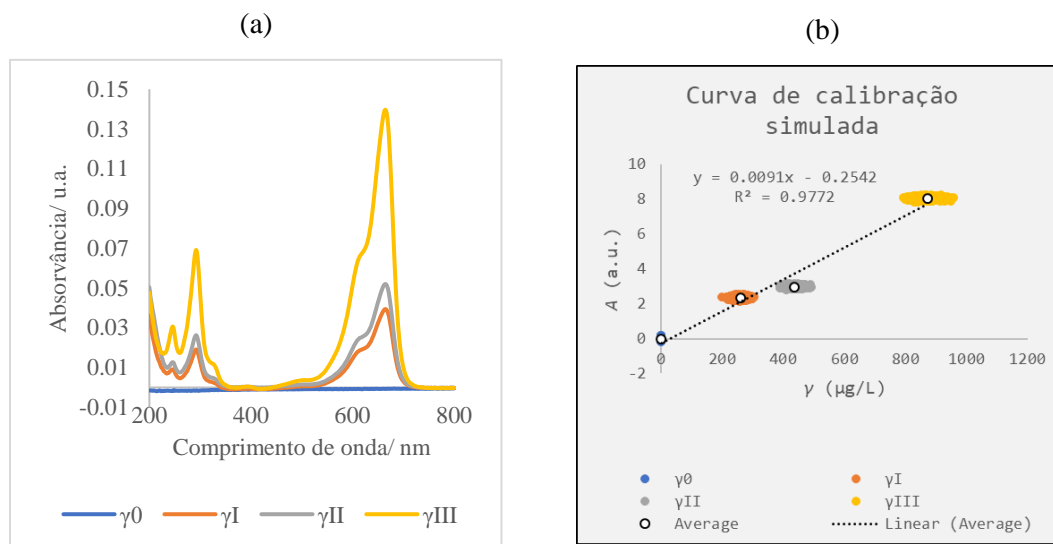


Figura 9. (a) Espectros de absorvância do MB às concentrações γ_0 (branco), γ_I ($261 \mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} ($435 \mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} ($871 \mu\text{g L}^{-1}$) (os valores de absorvância aqui representados são a média de quatro replicados de calibradores de qualidade C). (b) Gráfico da curva de calibração cujos pontos foram simulados 10 000 vezes.

2.2.3. SMZ – Validação do método

A validação do método para a análise de SMZ teve por base um tutorial que descreve as etapas da validação e disponibiliza uma folha de cálculo pré-configurada para a validação de quantificações que utilizam métodos instrumentais de análise⁴⁷.

A primeira etapa da validação consistiu na análise, por HPLC, de um “branco”, uma solução de 0,3 mg/L e dez soluções de 0,05 mg/L de sulfametazina (SMZ) para estimar o limite de deteção (LoD).

A análise do “branco” serviu como despiste do estado em que se encontrava o aparelho. Ao não serem detetados sinais instrumentais característicos de analitos na solução “branco”, prosseguiu-se com a análise de uma solução de concentração seis vezes superior (0,3 mg/L) à da solução utilizada para determinar o LoD, a indicação correspondente à deteção da SMZ no cromatograma é mais evidente e permite identificar mais facilmente o tempo de retenção correspondente à sulfametazina nas condições ambientais e experimentais do próprio dia.

O LoD é, então, determinado repetindo dez vezes a análise da solução de concentração 0,05 mg/L de SMZ e inserido os valores das áreas do sinal cromatográfico na folha de cálculo.

A folha de cálculo determina o LoD usando a equação (17).

$$LoD = 2 t_v^{95\%;one} [s_1 q / (\hat{I} - I_{bk})][4 v / (4 v + 1)] \quad (17)$$

Onde s_1 e \hat{I} são o desvio padrão e a melhor estimativa do sinal instrumental, respetivamente, I_{bk} corresponde ao sinal do “branco” e q à concentração da solução; $t_v^{95\%;one}$ e v são o valor do teste- t uni-caudal e o número de graus de liberdade, respetivamente.

Por via de uma solução teste de concentração $50 \mu\text{g L}^{-1}$, o LoD estimado rondava os $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$. Contudo a folha de cálculo alertava para a disparidade entre a concentração da solução teste e o valor do LoD. Foi preparada uma solução teste com uma concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, que passou em todos os testes estatísticos propostos na folha de cálculo⁴⁷. O LoD resultante deste novo conjunto de resultados era cerca de $1,75 \mu\text{g L}^{-1}$.

Após a determinação do LoD, a segunda etapa de validação envolveu a definição do intervalo de calibração. Recorrendo, novamente, ao tutorial, foram escolhidos quatro calibradores com concentrações compreendidas entre $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $150 \mu\text{g L}^{-1}$, espaçados uniformemente entre si.

Seguiu-se a definição do procedimento para a preparação dos calibradores e, noutra etapa, a verificação da linearidade da resposta instrumental no intervalo de calibração escolhido, com o auxílio da folha de cálculo já referida.

Concluiu-se que a resposta do cromatógrafo de HPLC não era linear para a gama de concentrações de SMZ compreendida entre os 5 e os $150 \mu\text{g L}^{-1}$, mas sim entre os 5 e os $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

Por fim, foram analisadas as amostras sujeitas a todo o procedimento experimental (pesagem, preparação da solução, fotodegradação e filtragem) e determinou-se a incerteza da constante de velocidade obtida experimentalmente, utilizando a folha de cálculo desenvolvida neste trabalho.

2.2.4. SMZ – Calibração

Foi preparada uma solução-mãe pesando 20,4 mg de sulfametazina dissolvida num balão volumétrico de 1000 mL - $\gamma_{ds} = 20 \text{ mg/L}$.

A solução-mãe foi diluída na proporção de 1:2 num balão volumétrico de 200 mL - $\gamma_{ds} = 10 \text{ mg/L}$.

Na preparação dos calibradores de concentrações de cerca de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (γ_I), $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (γ_{II}) e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (γ_{III}) foram pipetados, respetivamente, 0,05; 0,5 e 1 mL da solução-mãe diluída, usando uma micropipeta de 0,5 mL, uma pipeta graduada de 1 mL e uma pipeta graduada de 2 mL para três balões volumétrico de 100 mL (ver Anexo, Figura A- 13).

Mediu-se a absorvância dos três calibradores cinco vezes, a 270 nm (ver Anexo,), determinando a área do pico ao tempo de retenção de 5,6 minutos. As curvas de calibração provenientes de resultados experimentais e de 10 000 simulações podem ser vistas na Figura 10 (a) e Figura 10 (b), respetivamente.

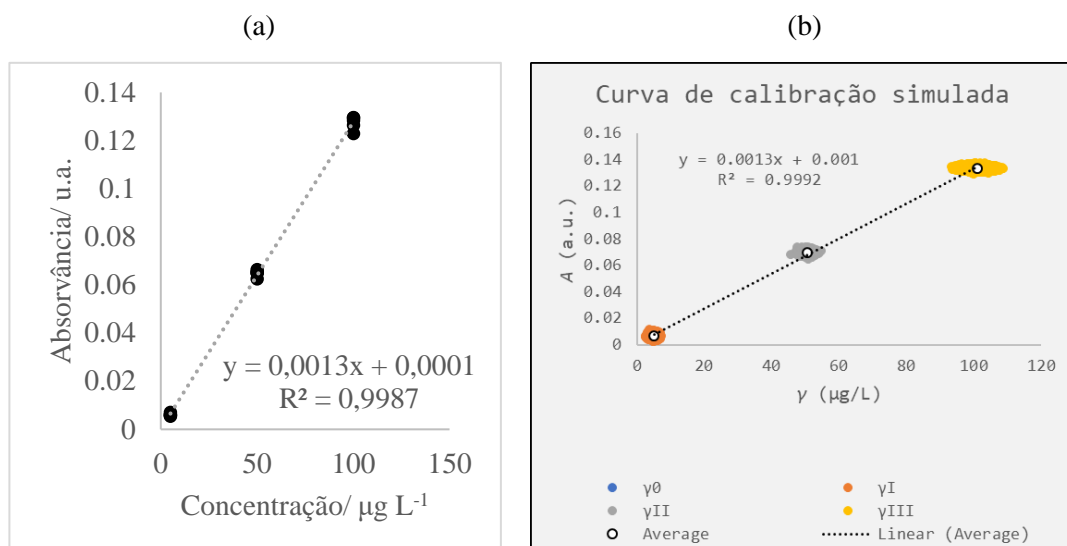


Figura 10. (a) Gráfico da curva de calibração obtida por medição de 5 replicados de calibradores tipo B. (b) Gráfico da curva de calibração cujos pontos foram simulados 10 000 vezes.

2.3. Modelação computacional

2.3.1. Folha de cálculo

A estimativa da incerteza pelo Método de Simulações de Monte Carlo implica a existência de software computacional que possa efetuar uma quantidade bastante numerosa de cálculos em simultâneo. Neste caso, foi selecionado o software “Microsoft® Excel® Office 365 ProPlus”, versão 1808. Foi neste software que se construiu uma folha de cálculo (posteriormente validada) amigável ao utilizador e flexível que permitiu implementar simulações de Monte Carlo, não só na determinação da constante de velocidade, mas também na estimativa da sua incerteza.

A folha de cálculo foi pensada para que qualquer utilizador consiga rapidamente introduzir os dados experimentais nos setores pré-definidos para o efeito e obter um valor final com a respetiva incerteza. Permite o tratamento rápido dos dados (limitado apenas pelo poder de processamento do computador utilizado) porque existem células especificamente modificadas que fazem todos os cálculos intermédios e apresenta o resultado automaticamente.

Foram escritas linhas de código VBA denominadas “MACROS” que possibilitam a execução de vários comandos de maneira sequencial e com maior velocidade para elaborar as simulações e apresentar os resultados obtidos.

Existem 4 separadores na folha de cálculo, cada um com a sua função específica. O primeiro corresponde à página onde o utilizador deve colocar o material, equipamento e substâncias que analisou. O segundo é dedicado à calibração do instrumento de medição (quer seja um espectrofotómetro ou um cromatógrafo de HPLC), onde o utilizador ficará a saber a concentração da solução sujeita a irradiação e dos calibradores, assim como os parâmetros da equação de Beer-Lambert para poder quantificar as amostras. Este realiza, nos sinais dos calibradores, um teste de Grubbs que permite a deteção e remoção de *outliers*.

O terceiro serve para o tratamento dos dados da fotodegradação das amostras e obtenção do valor experimental da constante de velocidade dos vários ensaios. Existem células próprias onde se devem colocar, por exemplo, os valores de absorvância e os respetivos tempos de irradiação e,

automaticamente, é feita uma representação gráfica da curva de fotodegradação Q_i vs t . Neste separador os resultados vão variar consoante o número e qualidade dos pontos recolhidos experimentalmente. O utilizador deve ter em atenção quais os pontos que realmente interessam e quais podem ser removidos.

O quarto é um separador específico para a simulação e cálculo da constante de velocidade e incerteza relacionada. Este serve como base central pois é a partir dele que se desenvolve todo o tratamento dos dados simulados – quer seja na forma de tabelas (valores simulados de todas as variáveis e as respetivas incertezas e contribuição percentual de Q_i e t na incerteza de k) ou gráficos (pontos simulados na calibração, tendência de Q_i simulado em função do respetivo t e distribuição da variável selecionada). Este separador contém MACROS que possibilitam aumentar o número de simulações até um máximo de 100 000, ou reduzir para um valor pré-estabelecido de 145 e navegar entre os vários gráficos e tabelas.

2.3.2. Modelo matemático

A fotodegradação do azul de metileno envolveu a preparação de uma solução-mãe que foi posteriormente sujeita à radiação. A concentração da mesma (γ_{ss} , em $\mu\text{g L}^{-1}$) foi calculada segundo a equação (18).

$$\gamma_{ss} = m P / (1000 V_{ss}) \quad (18)$$

No numerador está representada a massa do composto pesado (m , em μg) e respetiva pureza (P , sem unidades). No denominador encontra-se o volume da solução-mãe (V_{ss} , em mL) multiplicado pelo fator de conversão de $\mu\text{g/mL}$ para $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para a preparação dos padrões de calibração foi diluída a solução-mãe, cuja concentração é representada por γ_{ds} , em $\mu\text{g L}^{-1}$, na equação (19) e que resulta do produto dos fatores de diluição pela concentração da solução-mãe.

$$\gamma_{ds} = F_1 F_2 \gamma_{ss} \quad (19)$$

A solução de concentração γ_{ds} pode ser obtida por diluições sucessivas. Caso seja feita apenas uma diluição $F_2 = 1$. Os fatores de diluição são calculados através do quociente entre o volume pipetado da solução inicial e o volume final do balão volumétrico (equações (20) e (21)).

$$F_1 = V_1 / V_2 \quad (20)$$

$$F_2 = V_3 / V_4 \quad (21)$$

Os calibradores foram preparados a partir de diluições da solução-mãe diluída – γ_{ds} . O primeiro correspondeu ao “branco” onde a matriz da solução foi a mesma mas não foi adicionado analito (equação (22)).

$$\gamma_0 \equiv \text{branco} \quad (22)$$

O segundo calibrador foi preparado por diluição, definida pelo fator de diluição F_3 , da solução-mãe diluída (equação (23)).

$$\gamma_I = F_3 \gamma_{ds} \quad (23)$$

O fator de diluição F_3 é calculado através da razão entre o volume pipetado da solução-mãe diluída e o volume final do balão volumétrico do calibrador (equação (24)).

$$F_3 = V_5 / V_6 \quad (24)$$

As concentrações dos calibradores II, γ_{II} (equação (25)) e III, γ_{III} (equação (27)), em $\mu\text{g L}^{-1}$, foram calculadas de maneira análoga à do calibrador I, através dos fatores de diluição F_4 (equação (26)) e F_5 (equação (28)), respetivamente.

$$\gamma_{II} = F_4 \gamma_{ds} \quad (25)$$

$$F_4 = V_7 / V_8 \quad (26)$$

$$\gamma_{III} = F_5 \gamma_{ds} \quad (27)$$

$$F_5 = V_9 / V_{10} \quad (28)$$

A calibração tem por base a equação de Beer-Lambert (equação (29)) que relaciona o sinal instrumental, dado pela absorvância (A , em unidades de absorvância – u.a.), e a concentração (γ , em $\mu\text{g L}^{-1}$) de uma dada espécie (ou conjunto de espécies) química(s) em solução.

Segundo a equação de Beer-Lambert a absorção da radiação pela matéria depende da capacidade do analito em absorver essa radiação (ε , em unidades de $\text{L } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e do comprimento do percurso que a radiação percorre dentro da solução (l , em cm).

$$A = \varepsilon l \gamma \quad (29)$$

A análise dos calibradores resulta, assim, num conjunto de pares ordenados (A , γ). Estes pontos foram ajustados a uma equação linear (equação (30)) por aplicação do método dos mínimos quadrados. Obtiveram-se os parâmetros da regressão linear: o declive (b , em unidades de u.a. $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$, determinado pela equação (31)) e a ordenada na origem (a , em u.a., calculada pela equação (32)) da calibração.

A variação infinitesimal da absorvância em ordem à concentração resulta no declive b que corresponde, deste modo, ao produto do percurso ótico pelo coeficiente de absorção molar. A ordenada na origem a é um parâmetro experimental que, caso não seja desprezável, corresponde a desvios à gama de linearidade da relação dada pela equação (29).

$$A = a + b\gamma \quad (30)$$

$$b = dA / d\gamma = \varepsilon l \quad (31)$$

$$a = \gamma_{(A=0)} \quad (32)$$

A determinação da concentração de analito nas amostras sujeitas ao processo de fotodegradação (equação (33)) baseou-se na reorganização algébrica da equação (30). A concentração do sinal «i» (γ_i , em $\mu\text{g L}^{-1}$) depende da absorvância do sinal «i» (A_i , em u.a.) e dos parâmetros a e b da regressão determinados na etapa de calibração.

$$\gamma_i = (A_i - a) / b, i = 1, 2, 3, \dots \quad (33)$$

A análise das diversas amostras sujeitas à radiação permite determinar a constante de velocidade da reação de fotodegradação. Contudo, é necessário conhecer a relação matemática entre a concentração da solução e a constante de velocidade.

De um modo geral, a concentração, no tempo arbitrário «t», de uma espécie numa reação com cinética de primeira ordem (equação (34)) depende da concentração inicial dessa espécie ($[Y]_0$), do período de tempo em que decorreu a reação (t, em s) e de um parâmetro experimental ao qual se dá o nome de constante de velocidade (k, em s⁻¹).

A constante de velocidade é inversamente proporcional ao tempo de reação e tem uma relação de proporcionalidade direta com o logaritmo neperiano do quociente entre a concentração da espécie a tempo «t» e a concentração inicial – evidenciada pela equação (35).

$$[Y](t) = [Y]_0 \times e^{-kt} \Leftrightarrow [Y](t) / [Y]_0 = e^{-kt} \quad (34)$$

$$\ln([Y](t) / [Y]_0) = -k t \Leftrightarrow k = -\ln([Y](t) [Y]_0^{-1}) / t \quad (35)$$

Como a solução-mãe foi aquela que sofreu a incidência da radiação, a concentração das tomas iniciais da mistura reacional era elevada para que fosse possível interpolar a absorvância das amostras na equação da calibração. Foi necessário diluir grande parte das amostras.

Na folha de cálculo existe a opção de dois tipos de diluição, uma onde se pipeta um volume inicial da amostra «j» ($V_{j,i}$, em mL) para um volume final ($V_{j,f}$, em mL) ou se diluí um volume inicial da amostra «j» ($V_{j,i}$, em mL) por adição de um determinado volume de solvente ($V_{j,add}$, em mL). O fator de diluição depende de cada amostra «j» e está representado na equação (36)

$$F_{\gamma j} = V_{j,i} / V_{j,f} \text{ ou } V_{j,i} / (V_{j,i} + V_{j,add}), j = 1, 2, 3, \dots; i \equiv \text{inicial}; f \equiv \text{final}; add \equiv \text{adicionado} \quad (36)$$

Foi adotada uma notação própria para tornar mais simples a reprodução em gráficos e tabelas dos resultados obtidos. Partiu-se da equação geral (35) e particularizou-se para o caso em estudo. A equação (37) contém a concentração da amostra diluída «i» ao longo do tempo ($\gamma_i F_{\gamma i}$, em unidades de $\mu\text{g L}^{-1}$) e a concentração da primeira amostra recolhida, dada pelo produto $\gamma_1 F_{\gamma 1}$, em unidades de $\mu\text{g L}^{-1}$, em vez de $[Y](t)$ e $[Y]_0$, respetivamente. Definiu-se como Q_i o logaritmo neperiano da razão entre as duas concentrações.

$$Q_i \equiv \ln [\gamma_i F_{\gamma i} (\gamma_1 F_{\gamma 1})^{-1}] = -k t, i = 1, 2, 3, \dots \quad (37)$$

A determinação da constante de velocidade requer a medição da concentração da mistura reacional ao longo do tempo. A derivação da equação (37) em ordem a t, tal como está expresso na equação (38), resulta no valor de k.

$$k = -dQ_i / dt, i = 1, 2, 3, \dots \quad (38)$$

3. Resultados e discussão

3.1. Fotodegradação catalítica do MB

A degradação do MB foi efetuada usando apenas a radiação UV-vis (fotólise) e dois catalisadores, $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e TiO_2 .

O primeiro ensaio do estudo de fotodegradação do azul de metileno consistiu na degradação do corante apenas por ação da luz, ou seja, por fotólise. Sem catalisador, a solução foi sujeita a irradiação com luz UV-vis (ver Anexo, Figura A- 10) e as amostras recolhidas ao longo do tempo analisadas por espectroscopia de UV-vis, cujas concentrações podem ser vistas na Tabela 1. A Figura 11 contém a representação gráfica da fotodegradação do MB ao longo do tempo, utilizando calibradores de qualidade “A”.

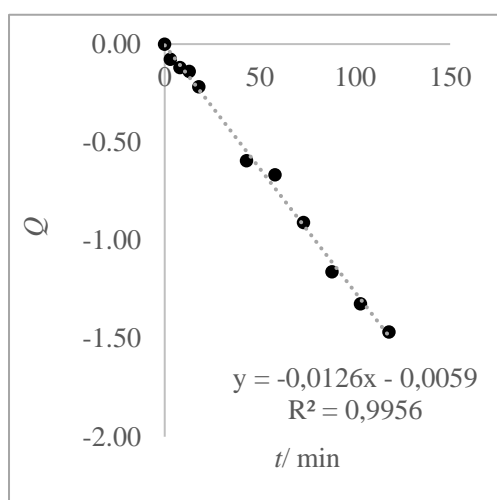


Figura 11. Gráfico de $Q(t)$ referente à fotólise do MB, usando calibradores de qualidade “A”.

Tabela 1. Concentração de MB, arredondada à unidade ($\gamma/\mu\text{g L}^{-1}$), ao longo do tempo, durante a fotólise, determinada usando calibradores de qualidade “A”.

t/min	$\gamma/\mu\text{g L}^{-1}$
-60	14954
0	16201
3	15016
8	14387
13	14104
18	13042
43	8955
58	8327
73	6536
88	5083
103	4320
118	3740

Verifica-se que, apesar de não haver catalisador presente, a concentração da solução ao tempo $t = -60$ min é inferior à concentração momentos antes de se iniciar a fotólise. O esperado seria a diminuição da concentração devido à possível adsorção do MB pelas paredes do fotoreator. A repetição do ensaio, em trabalhos futuros, poderá ajudar a perceber este fenómeno.

A Tabela 2 resume os valores de constantes cinéticas calculados experimentalmente e simulados usando a folha de cálculo para os diferentes tipos e quantidade de calibradores usados. Este ensaio serviu como referência para os seguintes, funcionando como um controlo negativo no que diz respeito à atividade fotocatalítica dos materiais usados.

Tabela 2. Valores de constantes cinéticas experimentais, k_{calc} , e simuladas, k_{sim} do processo de fotólise de soluções de MB de concentração γ_{ss} usando diferentes tipos de calibração (“A”, “B” e “C”) e calibradores (de concentração γ_0 , γ_I , γ_{II} e/ou γ_{III}) e incerteza expandida da constante de velocidade, U , determinada por simulação, para um nível de confiança de 95 %.

Qualidade do calibrador	Calibradores (quadruplicado)	$k_{\text{calc}}/\text{min}^{-1}$	$k_{\text{sim}}/\text{min}^{-1}$	$U(95\%)/\text{min}^{-1}$
“A”	γ_{III}	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-4}$
	γ_0, γ_{III}	$1,2(6) \times 10^{-2}$	$1,2(6) \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-4}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{III}$	$1,2(6) \times 10^{-2}$	$1,2(6) \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-4}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$	$1,2(6) \times 10^{-2}$	$1,2(6) \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-4}$
“B”	γ_{III}	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-4}$
	γ_0, γ_{III}	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-4}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{III}$	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-4}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$	$1,2(6) \times 10^{-2}$	$1,2(6) \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-4}$
“C”	γ_{III}	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-4}$
	γ_0, γ_{III}	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-4}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{III}$	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$1,2(7) \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-4}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$	$1,2(5) \times 10^{-2}$	$1,2(5) \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-4}$

k_{calc} - constante de velocidade do processo de fotólise calculada usando os dados experimentais; k_{sim} - constante de velocidade obtida por 10 000 simulações de Monte Carlo.

No segundo ensaio foi utilizado o dióxido de titânio ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) como fotocatalisador (ver Anexo, Figura A- 11). Os valores de concentração presentes na Tabela 3 foram convertidos em valores de Q e, de seguida, traçou-se a reta do gráfico $Q(t)$ para determinar o valor experimental da constante de velocidade (Figura 12).

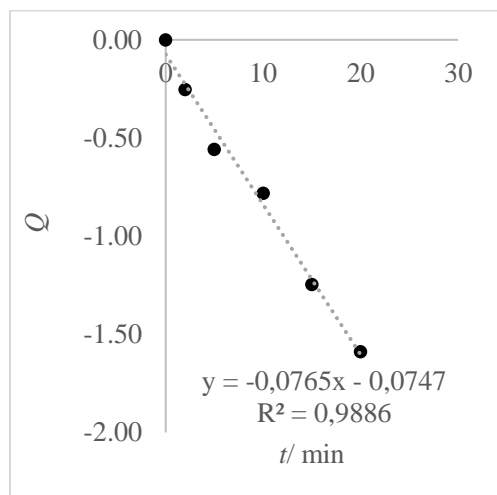


Figura 12. Gráfico de $Q(t)$ referente à fotodegradação do MB, usando $\text{TiO}_2\text{-P25}$, usando calibradores de qualidade “A”.

Tabela 3. Concentração de MB, arredondada à unidade ($\gamma/\mu\text{g L}^{-1}$), ao longo do tempo, durante a fotodegradação usando $\text{TiO}_2\text{-P25}$, determinada usando calibradores de qualidade “A”.

t/min	$\gamma/\mu\text{g L}^{-1}$
-60	15351
0	16083
2	12490
5	9215
10	7366
15	4626
20	3289

Observa-se novamente que o valor da concentração da solução-mãe é inferior à concentração da solução que esteve dentro do fotoreator durante 1 h, desta vez na presença de partículas de $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Este ensaio foi usado para comparação dos catalisadores preparados em laboratório com um material disponível comercialmente. Os resultados das constantes cinéticas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de constantes cinéticas experimentais, k_{calc} , e simuladas, k_{sim} da fotocatalise usando $\text{TiO}_2\text{-P25}$, de soluções de MB de concentração γ_{ss} usando diferentes tipos de calibração (“A”, “B” e “C”) e calibradores (de concentração γ_0 , γ_I , γ_{II} e/ou γ_{III}) e incerteza expandida da constante de velocidade, U , determinada por simulação, para um nível de confiança de 95 %.

Qualidade do calibrador	Calibradores (quadruplicado)	$k_{\text{calc}}/\text{min}^{-1}$	$k_{\text{sim}}/\text{min}^{-1}$	$U(95\%)/\text{min}^{-1}$
“A”	γ_{III}	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$7,6(2) \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$
	γ_0, γ_{III}	$7,6(4) \times 10^{-2}$	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{III}$	$7,6(5) \times 10^{-2}$	$7,6(4) \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$	$7,6(5) \times 10^{-2}$	$7,6(5) \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-3}$
“B”	γ_{III}	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$7,6(2) \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$
	γ_0, γ_{III}	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$7,6(2) \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{III}$	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$	$7,6(4) \times 10^{-2}$	$7,6(4) \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$
“C”	γ_{III}	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$7,6(4) \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$
	γ_0, γ_{III}	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{III}$	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$7,6(3) \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$	$7,6(6) \times 10^{-2}$	$7,6(6) \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-3}$

k_{calc} - constante de velocidade do processo de fotólise usando os dados experimentais; k_{sim} - constante de velocidade obtida por 10 000 simulações de Monte Carlo.

No terceiro ensaio testou-se a capacidade fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 sintetizado em laboratório e fornecido pela Doutora Olinda Monteiro. Os espectros de absorção encontram-se em Anexo (Figura A- 12). A Figura 13 representa a componente linear dos valores de Q relativa às concentrações resumidas na Tabela 5.

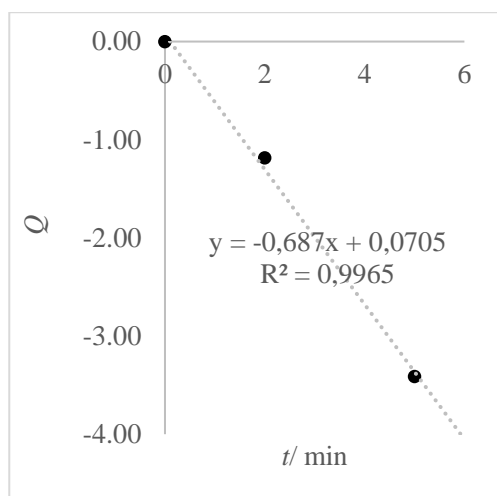


Figura 13. Gráfico de $Q(t)$ referente à fotodegradação usando TiO_2 do MB, usando calibradores de qualidade A.

Tabela 5. Concentração de MB, arredondada à unidade ($\gamma/\mu\text{g L}^{-1}$) ao longo do tempo, durante a fotodegradação usando TiO_2 , determinado usando calibradores de qualidade “A”.

t/min	$\gamma/\mu\text{g L}^{-1}$
-60	18152
0	15367
2	4694
5	507

Foram utilizados apenas três pontos no ajuste da reta de tendência neste ensaio porque a reação foi bastante rápida e, conseqüentemente, verificou-se uma rápida degradação catalítica do MB em menos de 5 min. Caso não existissem constrangimentos de tempo, o ensaio teria sido repetido utilizando uma solução mais concentrada para, dessa forma, atenuar a rapidez da reação e aumentar o número de pontos no gráfico.

A Tabela 6 contém a informação relativa às constantes cinéticas calculadas e simuladas (e respetiva incerteza expandida) referentes ao terceiro ensaio.

Tabela 6. Valores de constantes cinéticas experimentais, k_{calc} , e simuladas, k_{sim} da fotocatalise, usando TiO_2 , de soluções de MB de concentração γ_{ss} usando diferentes tipos de calibração (A, B e C) e calibradores (de concentração γ_0 , γ_I , γ_{II} e/ou γ_{III}) e incerteza expandida da constante de velocidade, U , determinada por simulação, para um nível de confiança de 95 %.

Qualidade do calibrador	Calibradores (quadruplicado)	k_{calc}/min^{-1}	k_{sim}/min^{-1}	$U (95\%)/\text{min}^{-1}$
“A”	γ_{III}	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(6) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$
	γ_0, γ_{III}	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-2}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{III}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(8) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$
“B”	γ_{III}	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$
	γ_0, γ_{III}	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{III}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-2}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$
“C”	γ_{III}	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(6) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$
	γ_0, γ_{III}	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{III}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$
	$\gamma_0, \gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$6,8(7) \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-2}$

k_{calc} - constante de velocidade do processo de fotólise usando os dados experimentais; k_{sim} - constante de velocidade obtida por 10 000 simulações de Monte Carlo.

O diferente rigor com que se prepararam os quatro calibradores nas três preparações distintas (“A”, “B” e “C”) teve o intuito de se perceber se o cuidado praticado na preparação dessas soluções se refletiria numa diminuição adequada da incerteza do valor da constante de velocidade.

A preparação de calibradores de qualidade “A” simboliza o rigor extremo no ato da medição. A utilização de equipamento e material de medição que não é comum no uso diário, mas que transmite mais confiança analítica e uma maior qualidade de resultados no geral. Neste caso em concreto, a qualidade “A” deste tipo de calibração resulta da utilização de material volumétrico com elevada precisão e exatidão, mas que peca pela pouca utilidade prática (por exemplo, o uso de buretas para preparar diluições) ou pelo preço imposto pela qualidade acima da média.

A preparação de calibradores de qualidade “B” serve como um ensaio neutro, isto é, o equipamento e material volumétrico tem um controlo de qualidade menos apertado, tem níveis de precisão mais reduzidos, mas tem a vantagem de ser mais prático e de resultar em análises mais rápidas. Os calibradores de qualidade “B” podem ser considerados calibradores genéricos que foram preparados com um cuidado não exagerado, mas ainda assim rigoroso.

Os de qualidade “C” têm como objetivo final a obtenção de uma curva de calibração com resultados muito pouco precisos. Os calibradores são preparados utilizando equipamento e material pouco adequado, resultando em incertezas mais elevadas na concentração de cada um. Para tal, foram utilizados materiais volumétricos de menor qualidade e capacitados para medir volumes muito superiores aos que foram na realidade medidos.

Muito rapidamente se observa que em qualquer um dos ensaios, a incerteza da constante de velocidade varia (uma ou duas unidades na primeira casa decimal) com a qualidade dos calibradores. Contudo, essa variação não se pode considerar significativa porque pode facilmente advir da aleatoriedade dos resultados simulados que provoca o arredondamento ora por excesso, ora por defeito.

Assim pode concluir-se que a determinação da constante de velocidade não depende diretamente do cuidado com que se preparam os calibradores utilizados na curva de calibração, podendo-se, assim, poupar tempo de análise e recursos do laboratório com a preparação de tais soluções. Todavia, seria de esperar que, sendo a calibração uma das etapas mais importantes de qualquer análise, o rigor na preparação dos calibradores se espelhasse na qualidade das concentrações das amostras recolhidas após terem sido submetidas à fotodegradação e que, por consequência, tivesse efeitos mais notórios na incerteza do resultado. Com diferenças praticamente nulas entre os vários tipos de preparação de calibradores, é trivial afirmar que os resultados obtidos nos diferentes ensaios quer pela calibração “A”, “B” ou “C” são metrologicamente iguais.

O estudo do impacto que o número de pontos empregue na construção de tais curvas de calibração tem na incerteza do resultado é útil, uma vez que permite, em futuras análises, eventualmente reduzir o tempo e o custo das mesmas. Assim, foi testado o impacto que a utilização de um a quatro ponto(s) na calibração do espectrofotómetro tem na incerteza da constante de velocidade. Verificou-se que, em termos metrológicos, é indiferente utilizar a calibração mono- ou multi-ponto. Isto é, não existem ganhos substantivos (relacionados com a diminuição da incerteza da constante de velocidade) em se preparar um único calibrador e assumir a proporcionalidade direta dada pela equação de Beer-Lambert, à típica construção de uma equação linear com, pelo menos, dois pontos.

Na presença de catalisadores, a função $Q(t)$, tende a desviar-se da linearidade para tempos de irradiação superiores a 20 ou 5 minutos, para o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e TiO_2 , respetivamente, Figura 14. Por outro lado, na fotólise, a resposta foi praticamente linear desde $t = 0$ a $t = 120$ min.

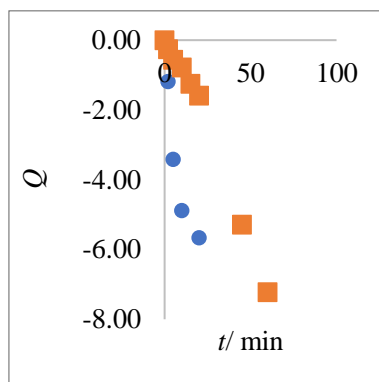


Figura 14. Fotodegradação do MB usando $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (quadrados) e TiO_2 (círculos) que deixam de ter comportamento linear a partir dos 20 e 5 min, respetivamente.

Tal pode ser explicado pela possibilidade de a reação não ser exatamente de primeira ordem, ou pelo facto de os produtos de degradação do MB, na presença de catalisador, interferirem com a medição da absorvância.

As constantes cinéticas, determinadas para a fotólise e para a fotodegradação com o auxílio de catalisadores, apresentaram uma distribuição tipo Normal bastante simétrica (Figura 15), mostrando que a combinação de várias fontes de incerteza com diferentes tipos de distribuição tende a gerar uma distribuição tipo Normal - teorema do limite central.

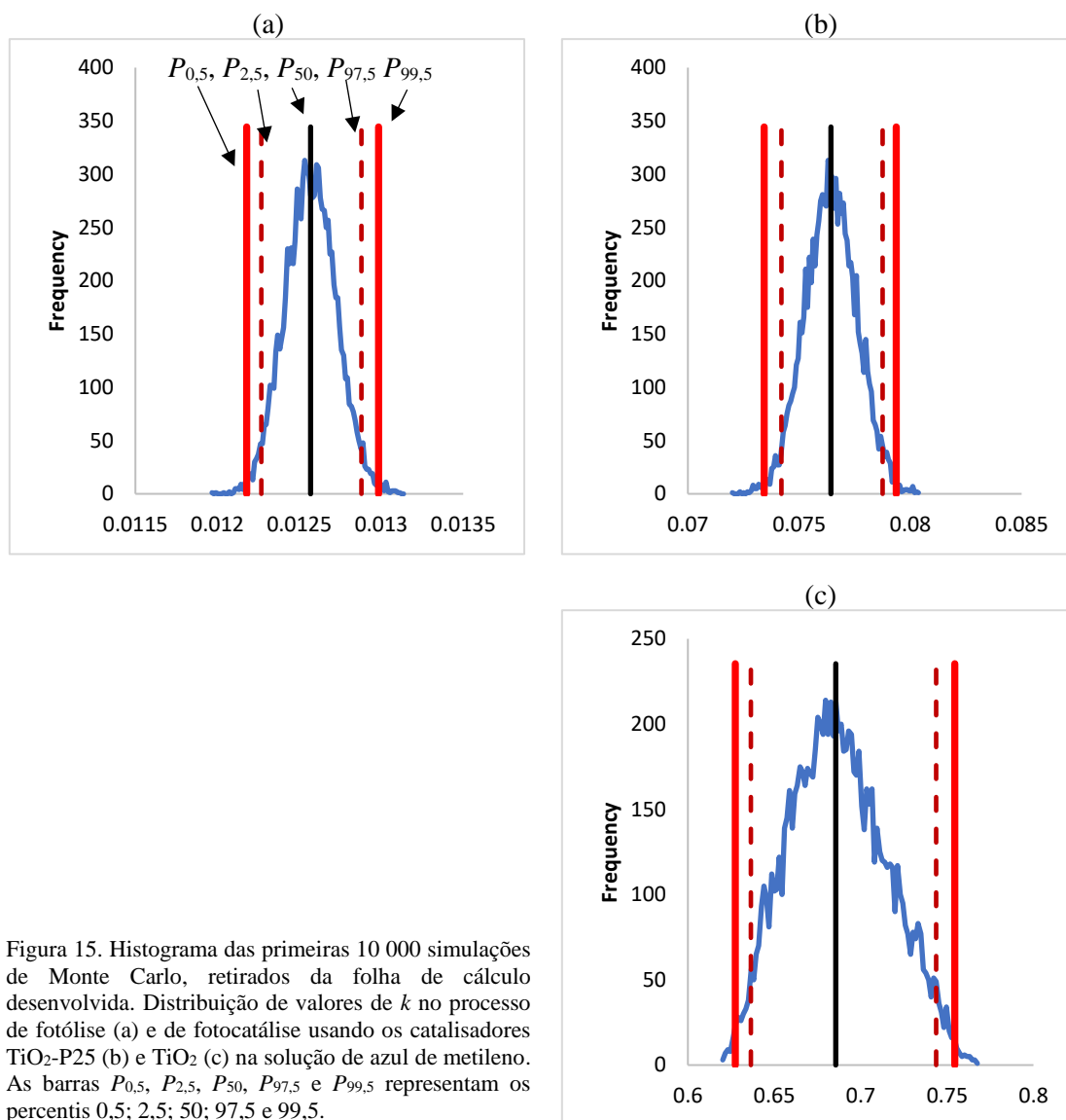


Figura 15. Histograma das primeiras 10 000 simulações de Monte Carlo, retirados da folha de cálculo desenvolvida. Distribuição de valores de k no processo de fotólise (a) e de fotocatalise usando os catalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (b) e TiO_2 (c) na solução de azul de metileno. As barras $P_{0.5}$, $P_{2.5}$, P_{50} , $P_{97.5}$ e $P_{99.5}$ representam os percentis 0,5; 2,5; 50; 97,5 e 99,5.

Foram analisadas as contribuições percentuais que Q e t têm na determinação de k e verificou-se que, para tempos de irradiação mais longos, maior a contribuição de Q para o aumento da incerteza de k (ver Anexo, Tabela A- 1 a A- 3). Tal pode ser explicado pela aproximação que se fez ao considerar o processo de fotodegradação do MB como uma única reação de primeira ordem. No entanto, pode considerar-se que quanto maior o tempo de irradiação, maior o número de passos reacionais de formação de novos produtos de decomposição, logo a complexidade do sistema aumenta substancialmente e a aproximação a uma reação de primeira ordem começa a não ser válida. Observou-se também que, de uma forma geral, a contribuição do tempo para o

valor de incerteza da constante de velocidade tem um aspeto ondulatório, i.e., tende a ter uma contribuição mais significativa nos extremos e uma contribuição próxima de 0% próximo da mediana. A maior contribuição a tempos de irradiação reduzidos pode ser explicada pela demora do sistema em recolher a amostra. Todavia, para tempos de irradiação no extremo oposto, a maior contribuição do tempo de irradiação para o aumento do valor de incerteza requer um outro tipo de estudo que não faz parte do objetivo do trabalho desenvolvido nesta dissertação. De notar que as contribuições dos valores de Q têm uma grande componente de correlação, já as dos valores de t não – os valores de Q dependem de outros parâmetros que foram determinados previamente (tendo até variáveis em comum como o declive e ordenada na origem da curva de calibração), enquanto os tempos de irradiação são independentes entre si e entre as outras variáveis necessárias à determinação da constante de velocidade.

No terceiro ensaio, como o catalisador TiO_2 foi tão eficiente em acelerar a fotodegradação do corante, a maior fonte de erro deve-se ao fator humano de controlar o tempo que demora a recolha da alíquota nas diferentes amostras. Neste caso, a constante de velocidade foi substancialmente maior. As características estruturais deste catalisador como a fase cristalina presente nas amostras (*anatase* para o TiO_2 e mistura de *anatase* e *rutilo* para o $\text{TiO}_2\text{-P25}$), resultaram num melhor desempenho deste catalisador quando comparado com o comercial. Todavia, como acelerou tanto as reações de decomposição do azul de metileno, a constante de velocidade tem o maior valor de incerteza associado em comparação com os outros ensaios efetuados devido à dificuldade em controlar o tempo de recolha de alíquotas e possivelmente também devido à natureza cinética que deixou de se assemelhar a uma reação de primeira ordem a partir dos 5 minutos de irradiação.

A fotólise, como esperado, teve o pior desempenho em termos cinéticos, contudo foi o ensaio que produziu menores valores de incerteza. Na fotodegradação catalítica do MB, a maior complexidade do sistema com a possibilidade de ocorrência de processos de adsorção do poluente na superfície do catalisador em suspensão e a maior velocidade da reação podem justificar o aumento da incerteza associada à constante de velocidade.

3.2. Fotodegradação catalítica da SMZ

A capacidade dos catalisadores TNW, $\{\text{Ru}(1\%)\text{TNT}\}$ e $\{\text{Ru}(1\%)\text{TNW}\}$ removerem poluentes, como a sulfametazina, foi testada.

No primeiro ensaio foram usados os TNW não dopados como catalisadores para a degradação da sulfametazina. Na Figura 16 está representado o decaimento de Q ao longo do tempo.

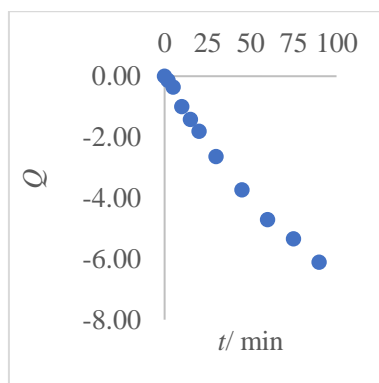


Figura 16. Representação do decaimento da função $Q(t)$ durante a fotodegradação de sulfametazina com o catalisador TNW.

A Figura 17 mostra a dispersão dos valores das primeiras 10 000 simulações. Do tratamento dos resultados obtidos resultou um valor de constante de velocidade $k = (8,49 \pm 0,65) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (n.c. $\sim 95 \%$).

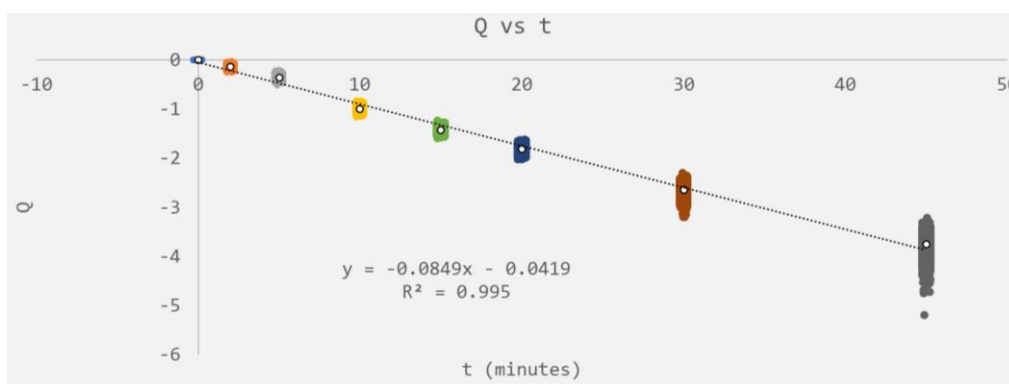


Figura 17. Gráfico de Q em função de t das primeiras 10 000 simulações, no ensaio de fotodegradação de SMZ com o catalisador TNW. Figura retirada da folha de cálculo.

No segundo ensaio, o catalisador usado foi o de nanofios de titanatos dopados com 1% de ruténio, {Ru(1%) TNW}, o que permitiu verificar o efeito da dopagem dos TNW na resposta fotocatalítica (Figura 18).

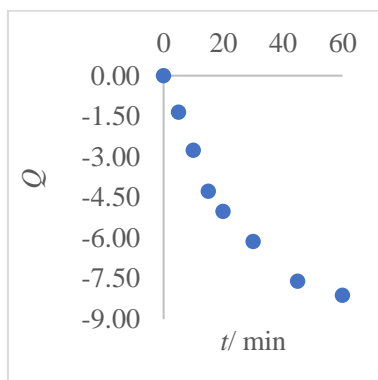


Figura 18. Representação do decaimento da função $Q(t)$ durante a fotodegradação de sulfametazina com o catalisador {Ru(1%) TNW}.

As primeiras 10 000 simulações resultaram num valor de constante de velocidade $k = (2,63 \pm 0,38) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (n.c. $\sim 95 \%$) e a dispersão dos valores encontra-se na Figura 19. Foram desprezados os valores que causam desvios à linearidade após $t = 20 \text{ min}$.

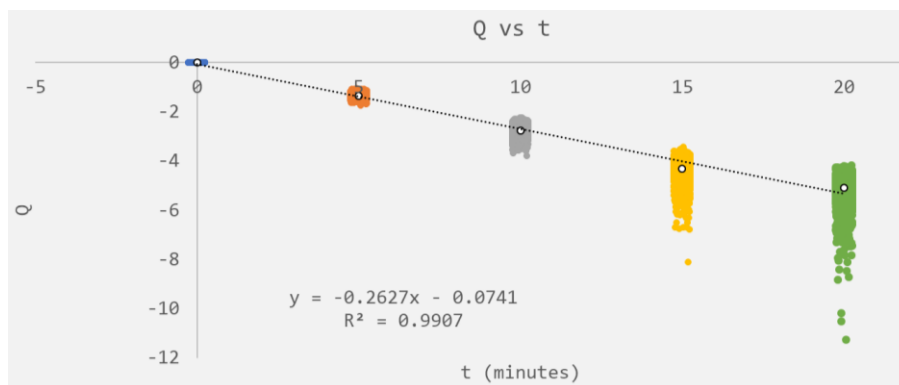


Figura 19. Gráfico de Q em função de t das primeiras 10 000 simulações, no ensaio de fotodegradação de SMZ com o catalisador de {Ru(1%)TNW}. Figura retirada da folha de cálculo.

No terceiro ensaio foi usado o {Ru(1%) TNT} como catalisador. Neste caso, pretendeu-se estudar a influência da morfologia (nanofios vs nanotubos) na cinética da reação e, simultaneamente, avaliar se o método desenvolvido para determinar a constante de velocidade da reação consegue detetar diferenças de desempenho dos dois tipos de catalisadores. Foram recolhidas alíquotas até $t = 120$ min, mas apenas de $t = 0$ a $t = 15$ min a função $Q(t)$ tem um comportamento linear como se mostra na Figura 20.

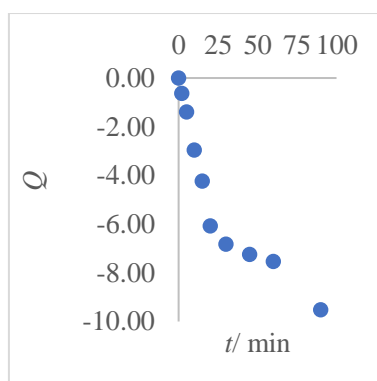


Figura 20. Representação do decaimento da função $Q(t)$ durante a fotodegradação de sulfametazina com o catalisador {Ru(1%) TNT}.

As primeiras 10 000 simulações resultaram num valor de constante de velocidade de $k = (2,89 \pm 0,55) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (n.c. $\sim 95\%$) e a dispersão dos valores pode ser vista na Figura 21.

Dos resultados obtidos, foi possível verificar que o método de cálculo desenvolvido é versátil e pode ser aplicado em diferentes procedimentos de medição. Contudo, mais investigação é necessária, nomeadamente a comparação dos valores produzidos pelo método para reações de primeira ordem cujo valor da constante de velocidade é conhecido.

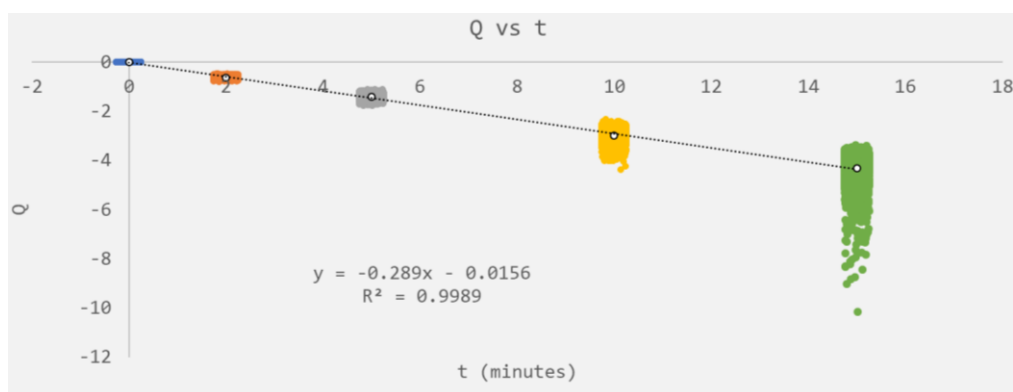


Figura 21. Gráfico de Q em função de t das primeiras 10 000 simulações, no ensaio de fotodegradação de SMZ com o catalisador de {Ru(1%) TNT}. Figura retirada da folha de cálculo.

Da análise dos resultados verifica-se que a dopagem dos TNW com apenas 1% de ruténio melhora o desempenho do catalisador na fotodegradação da sulfametazina sob radiação UV-vis. Este comportamento está de acordo com o reportado para a degradação da cafeína com titanatos dopados e não dopados com ruténio⁴³, em que o melhor desempenho é atribuído à diminuição da velocidade de recombinação electrão-lacuna no material dopado. A constante de velocidade da fotodegradação que ocorreu na presença de {Ru(1%) TNW} é aproximadamente 500 vezes superior à da fotodegradação na presença de TNW. Uma vez que ambos os catalisadores apresentam áreas superficiais muito semelhantes (238 e 232 m² g⁻¹ para os TNW e os Ru(1%) TNW, respectivamente), este resultado sugere que é a dopagem, e o seu efeito na diminuição da velocidade de recombinação e⁻/h⁺, o fator responsável pelo aumento da atividade dos TNW dopados com ruténio.

Observa-se que, comparando o desempenho dos dois catalisadores dopados com ruténio, cujas áreas superficiais também são semelhantes (232 e 220 m² g⁻¹ para o Ru(1%) TNW e Ru(1%) TNT, respectivamente), a morfologia do catalisador aparenta influenciar o valor da constante de velocidade. Contudo, utilizando a folha de cálculo e, segundo o teste- t que indica se dois resultados são significativamente diferentes³⁴, observa-se que, para um nível de confiança de 95%, a constante de velocidade do ensaio com {Ru(1%) TNT}, 0,289 min⁻¹, é metrologicamente equivalente à produzida por fotodegradação com {Ru(1%) TNW}, 0,263 min⁻¹, apesar de parecerem dois valores distintos. Portanto pode-se concluir que a apesar de serem morfologicamente diferentes, os dois catalisadores têm desempenhos muito semelhantes.

As reações neste conjunto de três ensaios produziram resultados de $Q(t)$ que se desviaram da linearidade de forma pronunciada. Uma explicação poderá ser, devido à complexidade do sistema reacional (degradação simultânea de produtos de degradação entretanto formados ou formados no início da reação e fenómenos de adsorção na superfície do catalisador), a ordem da reação deixar de se aproximar a uma reação de primeira ordem à medida que a fotodegradação da sulfametazina se prolonga no tempo. Estes desvios à linearidade, mais pronunciados nos ensaios com os catalisadores contendo ruténio, podem ajudar a explicar a assimetria dos histogramas que mostram o tipo de distribuição de valores da constante de velocidade (Figura 22 (a) e (b) e Figura 15), em contraste com o histograma do ensaio com o catalisador não dopado, TNW (Figura 22 (c)).

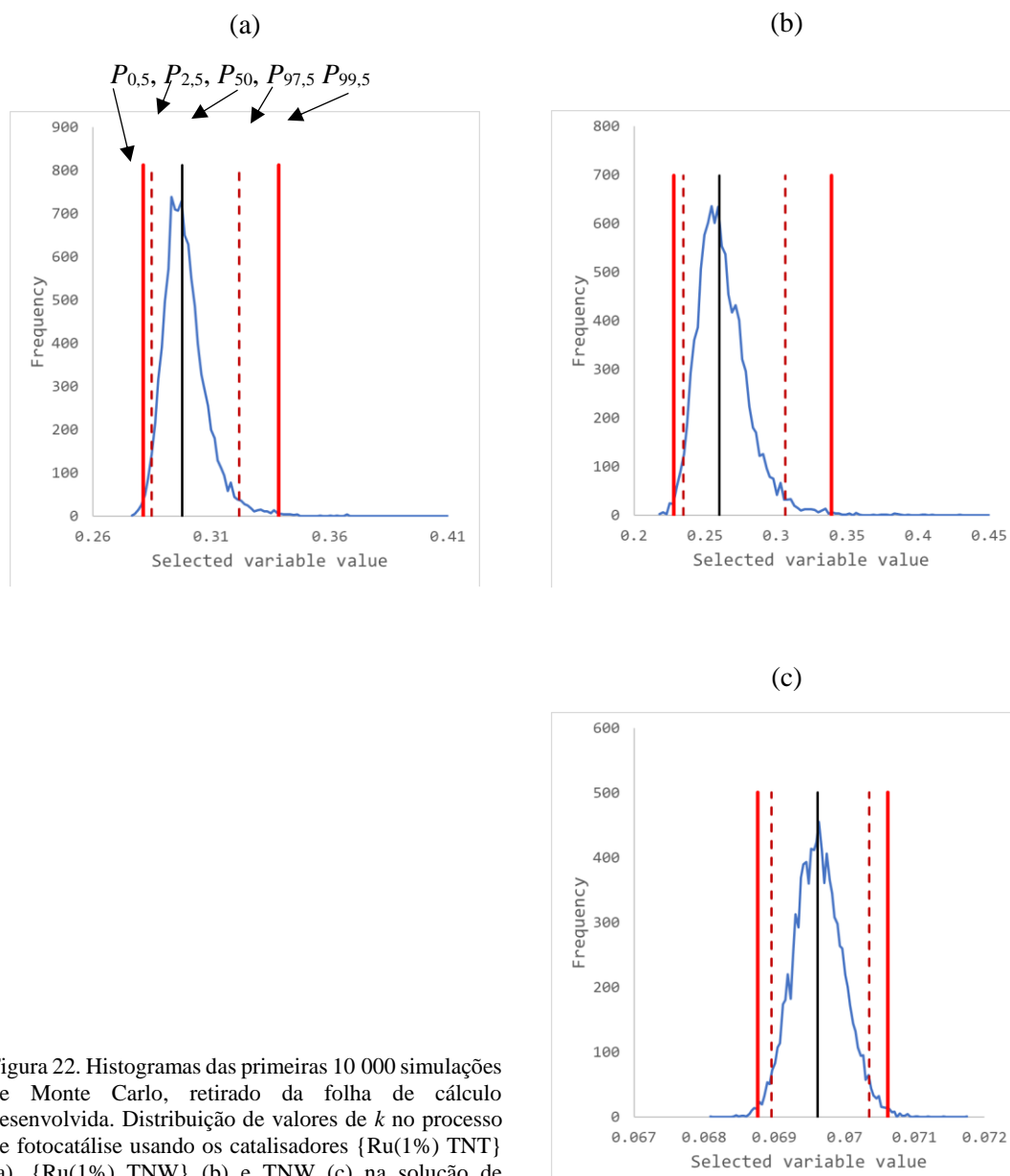


Figura 22. Histogramas das primeiras 10 000 simulações de Monte Carlo, retirado da folha de cálculo desenvolvida. Distribuição de valores de k no processo de fotocatalise usando os catalisadores {Ru(1%) TNT} (a), {Ru(1%) TNW} (b) e TNW (c) na solução de sulfametazina, as barras $P_{0,5}$, $P_{2,5}$, P_{50} , $P_{97,5}$ e $P_{99,5}$ representam os percentis 0,5; 2,5; 50; 97,5 e 99,5.

Os gráficos com valores simulados de Q e t (Figura 17, 19 e 21) mostram a incerteza em ambos os eixos – os valores aparecem dispersos horizontal e verticalmente, com maior ênfase na componente vertical devido à maior contribuição percentual de Q relativamente a t (ver Anexo, Tabela A- 4 a A- 6). Poder-se-ia pensar que se devesse à aproximação do processo de fotodegradação a uma reação de primeira ordem e que, com o decorrer do processo de degradação do poluente e seus produtos de degradação intermédios, a aproximação poderia perder validade. A análise das contribuições percentuais com e sem correlação entre variáveis suporta esta hipótese – o valor de incerteza devido a correlação de Q e t é maior quando os desvios à linearidade foram mais pronunciados (casos onde os semicondutores foram dopados com 1% de ruténio).

4. Conclusão

Neste trabalho estudou-se a fotodegradação catalítica de dois poluentes, o azul de metileno e a sulfametazina, usando diferentes nanomateriais semicondutores como catalisadores. Os resultados obtidos por espectroscopia de UV-vis e HPLC permitiram desenvolver uma metodologia com base numa folha de cálculo para análise da fotodegradação e cálculo da constante de velocidade de tais processos, assim como a determinação do respetivo valor de incerteza.

Dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho pode concluir-se que a calibração do espectrofotómetro não necessita de ser muito rigorosa e, para além disso, basta preparar um calibrador cuja concentração seja mais elevada que as amostras da fotodegradação, mas que se mantenha na gama de linearidade validada.

O método desenvolvido requer investigação e comparação adicional com sistemas cuja constante de velocidade é bem conhecida, de maneira a validar a sua performance. Todavia, é um passo significativo para comparar sistemas reativos com maior rigor. Este mostra ser capaz de resistir a diferentes técnicas de medição e até a diferentes procedimentos de medição.

Na presença de catalisadores, observou-se que na maioria dos casos existiram desvios à linearidade quando o tempo de reação ultrapassou os 20 minutos. A hipótese mais plausível para explicar esse desvio está relacionado com o pressuposto de partida – a fotodegradação foi tratada como uma reação de primeira ordem. Além do mais, verificou-se que existe uma maior incerteza devido à correlação de variáveis quanto mais eficaz é o catalisador que poderá explicar a assimetria da distribuição dos valores simulados para a constante de velocidade da fotodegradação de sulfametazina.

A nível fotocatalítico, é de salientar que, apesar de apresentarem áreas superficiais semelhantes, o catalisador TiO_2 foi mais eficaz que o comercialmente disponível ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) na degradação do corante MB, possivelmente devido às diferentes fases cristalinas que constituem esses catalisadores. A presença de ruténio nas nanoestruturas de titanatos, nanotubos e nanofios, (têm área superficial comparável) permitiu degradar o fármaco (SMZ) mais rapidamente.

O modelo de cálculo mostrou-se versátil e resistiu a duas técnicas analíticas diferentes, além disso mostrou-se uma ferramenta útil para o rápido processamento dos dados e para a obtenção de resultados com incerteza associada. É esperado que o esforço posto no desenvolvimento deste método e construção da folha de cálculo sejam usados como base para estimar parâmetros cinéticos de outras reações de primeira ordem ou até, adaptar a folha de cálculo para permitir a implementação de outras ordens de reação que se adequem ao sistema em estudo.

5. Perspetivas futuras

No decorrer do trabalho foram encontradas diversas dificuldades como a adsorção do corante no material de vidro e necessidade de uso de soluções recentemente preparadas e de efetuar diluições para permitir a análise das soluções por espectroscopia de UV-vis. Ainda, a ida para o *Trinity College Dublin* para começar um novo *Masters by research*, em simultâneo com o final do último ano de Mestrado na Faculdade de Ciências, afetou o tempo disponível quer para a parte experimental, quer para a escrita da dissertação. Todas essas dificuldades foram ultrapassadas e permitiram a realização desta dissertação.

No futuro seria muito interessante avaliar a robustez do método desenvolvido testando outros poluentes e águas residuais reais, em vez de usar soluções preparadas em laboratório, e ainda outros catalisadores ativos na zona do visível do espectro eletromagnético e capazes de utilizar uma fonte de energia renovável, o sol, para a descontaminação de águas. Seria igualmente importante desenvolver a folha de cálculo para incorporar outras ordens de reação, podendo dessa forma ser aplicada a reações mais complexas.

6. Referências bibliográficas

1. Allen, N. S., Edge, M., Ortega, A., Sandoval, G., Liauw, C. M., Verran, J., Stratton, J. & McIntyre, R. B. Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polymer Degradation and Stability* **85**, 927–946 (2004).
2. Saron, C., Felisberti, M. I., Zulli, F. & Giordano, M. Influence of diazo pigment on polycarbonate photodegradation. *Journal of Applied Polymer Science* **107**, 1071–1079 (2008).
3. White, J. R., Shyichuk, A. V., Turton, T. J. & Syrotynska, I. D. Effect of stabilizer and pigment on photodegradation of polypropylene as revealed by macromolecule scission and crosslinking measurements. *Polymer Degradation and Stability* **91**, 1755–1760 (2006).
4. Asahi, R. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* **293**, 269–271 (2001).
5. Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental* **49**, 1–14 (2004).
6. Murcia, J., Ávila-Martínez, E., Rojas, H., Cubillos, J., Ivanova, S., Penkova, A. & Laguna, O. Powder and Nanotubes Titania Modified by Dye Sensitization as Photocatalysts for the Organic Pollutants Elimination. *Nanomaterials* **9**, 517 (2019).
7. Solís-Casados, D. A., Escobar-Alarcón, L., Gómez-Oliván, L. M., Haro-Poniatowski, E. & Klimova, T. Photodegradation of pharmaceutical drugs using Sn-modified TiO₂ powders under visible light irradiation. *Fuel* **198**, 3–10 (2017).
8. Awfa, D., Ateia, M., Fujii, M., Johnson, M. S. & Yoshimura, C. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature. *Water Research* **142**, 26–45 (2018).
9. Bianchi, C. L., Sacchi, B., Capelli, S., Pirola, C., Cerrato, G., Morandi, S. & Capucci, V. Micro-sized TiO₂ as photoactive catalyst coated on industrial porcelain grès tiles to

- photodegrade drugs in water. *Environmental Science and Pollutant Research* **25**, 20348–20353 (2018).
10. Fu, H., Pan, C., Yao, W. & Zhu, Y. Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi₂WO₆. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 22432–22439 (2005).
 11. Hu, C. Peng, T., Hu, X., Nie, Y., Zhou, X., Qu, J. & He, H. Plasmon-Induced Photodegradation of Toxic Pollutants with Ag–AgI/Al₂O₃ under Visible-Light Irradiation. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 857–862 (2010).
 12. Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. & Hartemann, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **214**, 442–448 (2011).
 13. Evgenidou, E. N., Konstantinou, I. K. & Lambropoulou, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of The Total Environment* **505**, 905–926 (2015).
 14. Herrmann, J.-M., Guillard, C. & Pichat, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today* **17**, 7–20 (1993).
 15. Kim, J. & Choi, W. Hydrogen producing water treatment through solar photocatalysis. *Energy & Environmental Science* **3**, 1042–1045 (2010).
 16. Ljubas, D. Solar photocatalysis—a possible step in drinking water treatment. *Energy* **30**, 1699–1710 (2005).
 17. Friedmann, D., Mendive, C. & Bahnemann, D. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **99**, 398–406 (2010).
 18. Zhai, T., Fang, X., Liao, M., Xu, X., Zeng, H., Yoshio, B. & Golberg, D. A Comprehensive Review of One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructure Photodetectors. *Sensors* **9**, 6504–6529 (2009).
 19. Tokudome, H. & Miyauchi, M. Electrochromism of Titanate-Based Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 1974–1977 (2005).

20. Barrocas, B., Entradas, T. J., Nunes, C. D. & Monteiro, O. C. Titanate nanofibers sensitized with ZnS and Ag₂S nanoparticles as novel photocatalysts for phenol removal. *Applied Catalysis B: Environmental* **218**, 709–720 (2017).
21. Fujishima, A., Rao, T. N. & Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1**, 1–21 (2000).
22. Chen, H., Nanayakkara, C. E. & Grassian, V. H. Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry. *Chemical Reviews* **112**, 5919–5948 (2012).
23. Prairie, M. R., Evans, L. R., Stange, B. M. & Martinez, S. L. An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environmental Science & Technology* **27**, 1776–1782 (1993).
24. Ou, H.-H., Liao, C.-H., Liou, Y.-H., Hong, J.-H. & Lo, S.-L. Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia over Microwave-Induced Titanate Nanotubes. *Environmental Science & Technology* **42**, 4507–4512 (2008).
25. Shu, X., He, J. & Chen, D. Visible-Light-Induced Photocatalyst Based on Nickel Titanate Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**, 4750–4753 (2008).
26. Carp, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 33–177 (2004).
27. Wang, X., Li, Y., Gao, Y., Wang, Z. & Chen, L. Additive-free sodium titanate nanotube array as advanced electrode for sodium ion batteries. *Nano Energy* **13**, 687–692 (2015).
28. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **48**, 53–229 (2003).
29. Linsebigler, A. L., Lu, Guangquan. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* **95**, 735–758 (1995).
30. Mills, A. & Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108**, 1–35 (1997).
31. Turányi, T. & Tomlin, A. S. Reaction Kinetics Basics. in *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms* 5–37 (Springer Berlin Heidelberg, 2014).

32. Kumar, K. V., Porkodi, K. & Rocha, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications* **9**, 82–84 (2008).
33. Magnusson B. & Örnemark U.. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. (2014).
34. Ellison S. L. R. & Williams A.. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. (2012).
35. Farrance I, Frenkel R. Uncertainty in measurement: a review of monte carlo simulation using microsoft excel for the calculation of uncertainties through functional relationships, including uncertainties in empirically derived constants. *The Clinical Biochemist Reviews* **35**, 37–61 (2014).
36. Ferreira, D., Barros, M., Oliveira, C. M. & da Silva, R. J. N. B. Quantification of the uncertainty of the visual detection of the end-point of a titration: Determination of total hardness in water. *Microchemical Journal* **146**, 856–863 (2019).
37. González, A. G., Herrador, M. Á., Asuero, A. G. & Martín, J. A Practical Way to ISO/GUM Measurement Uncertainty for Analytical Assays Including In-House Validation Data. in *Quality Control in Laboratory* (ed. Zaman, G. S.) (2018).
38. Kragten, J. Tutorial review. Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique. *Analyst* **119**, 2161 (1994).
39. Wirth, B. D., Caturla, M. J. & Diaz de la Rubia, T. Modeling and Computer Simulation: Kinetic Monte Carlo/ Molecular Dynamics. in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* 5697–5700 (2001).
40. Wang, Y., Cao, Z. & Au, S.-K. Efficient Monte Carlo Simulation of parameter sensitivity in probabilistic slope stability analysis. *Computers and Geotechnics* **37**, 1015–1022 (2010).
41. Chew, G. & Walczyk, T. A Monte Carlo approach for estimating measurement uncertainty using standard spreadsheet software. *Anal Bioanal Chem* **402**, 2463–2469 (2012).
42. Barrocas, B., Neves, M. C., Conceição Oliveira, M. & Monteiro, O. C. Enhanced photocatalytic degradation of psychoactive substances using amine-modified elongated titanate nanostructures. *Environmental Science: Nano* **5**, 350–361 (2018).

43. Barrocas, B. T., Oliveira, M. C., Nogueira, H. I. S., Fateixa, S. & Monteiro, O. C. Ruthenium-Modified Titanate Nanowires for the Photocatalytic Oxidative Removal of Organic Pollutants from Water. *ACS Applied Nano Materials* **2**, 1341–1349 (2019).
44. Barrocas, B., Monteiro, O. C., Nunes, M. R. & Silvestre, A. J. Influence of Re and Ru doping on the structural, optical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂. *SN Applied Sciences* **1**, 556 (2019).
45. Ferreira, V. C., Goddard, A. J. & Monteiro, O. C. In situ synthesis and modification of cotton fibers with bismuthoxychloride and titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **357**, 201–212 (2018).
46. Rosa, N. F., Monteiro, O. C., Camões, M. F. & da Silva, Ricardo. J. N. B. Evaluation and optimisation of methylene blue removal measurement uncertainty in photodegradation studies. *Accreditation and Quality Assurance* **22**, 217–226 (2017).
47. Bettencourt da Silva, R. J. N. Spreadsheet for designing valid least-squares calibrations: A tutorial. *Talanta* **148**, 177–190 (2016).

Anexos

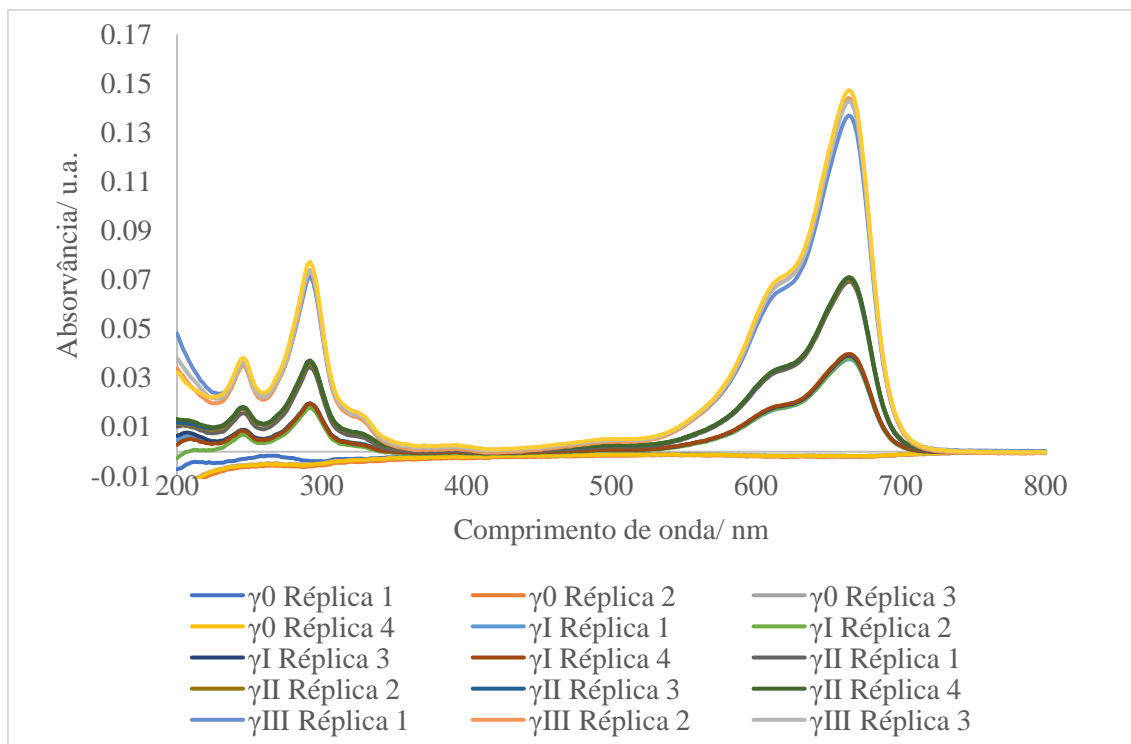


Figura A- 1. Espectros de absorvância do MB para os calibradores de qualidade "A" de concentrações γ_0 (branco), γ_I ($261 \mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} ($435 \mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} ($871 \mu\text{g L}^{-1}$).

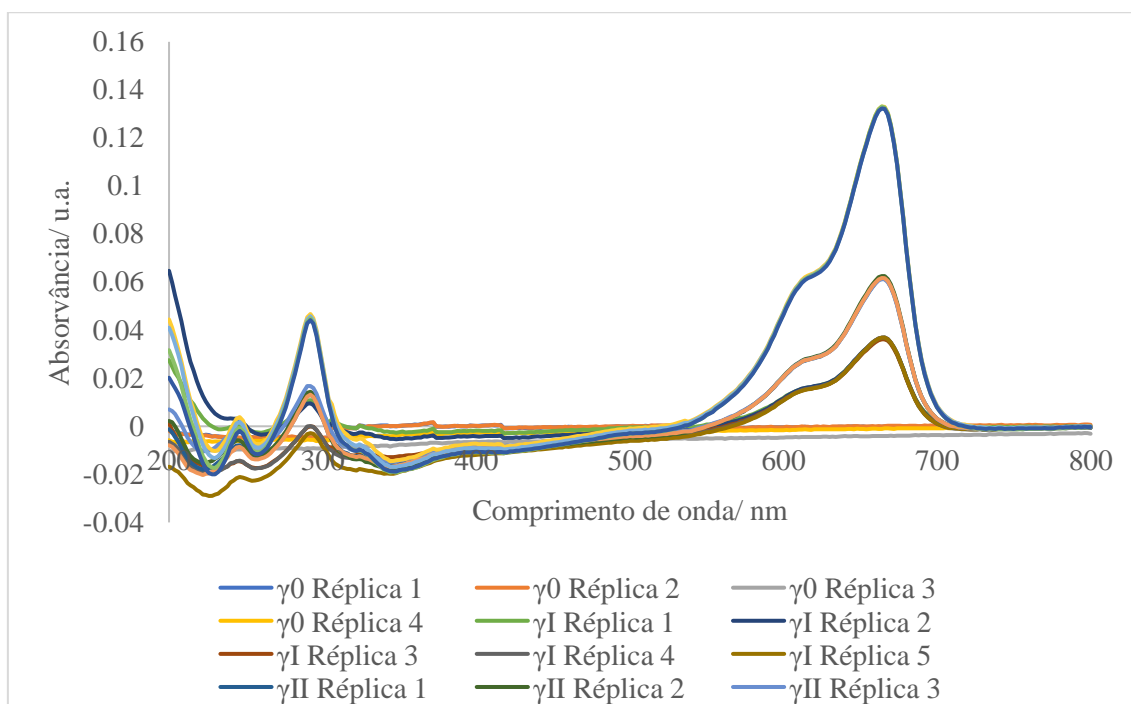


Figura A- 2. Espectros de absorvância do MB para os calibradores de qualidade "B" de concentrações γ_0 (branco), γ_I ($261 \mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} ($435 \mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} ($871 \mu\text{g L}^{-1}$).

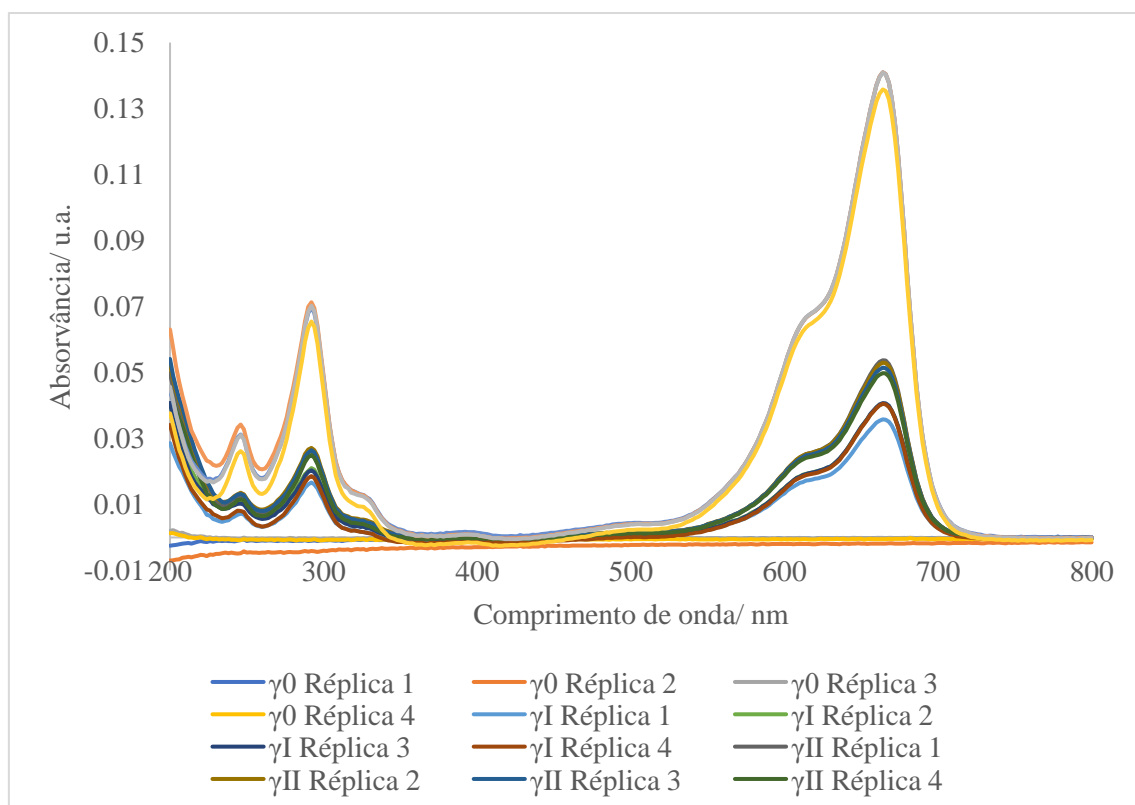


Figura A- 3. Espectros de absorvância do MB para os calibradores de qualidade "C" de concentrações γ_0 (branco), γ_I (261 $\mu\text{g L}^{-1}$), γ_{II} (435 $\mu\text{g L}^{-1}$) e γ_{III} (871 $\mu\text{g L}^{-1}$)

Preparation of the diluted stock solution:	
Initial stock solution	
y_{SS} (µg/L):	17412.5
Stand. uncertainty, $u(y_{SS})$ (µg/L):	362.5153
First dilution	
Initial volume, V_1	
Volume, V_1 (mL):	100
Used Pipette, Ppt, or Burette, Btt:	(00) Ppt > 100 mL; Class A
Final volume, V_2	
Volume, V_2 (mL):	200
Used volumetric flask, Vfk:	(20) Vfk > 200 mL; Class A
Second dilution	
Initial volume, V_3	
Volume, V_3 (mL):	
Used Pipette, Ppt, or Burette, Btt:	
Final volume, V_4	
Volume, V_4 (mL):	
Used volumetric flask, Vfk:	
Diluted stock solution for calibration,	
y_{DS}	
y_{DS} (µg/L):	8786.25
Stand. uncertainty, $u(y_{DS})$ (µg/L):	169.7629
Calibrators preparation:	
7I solution	
Initial volume, V_5	
Volume, V_5 (mL):	15
Used Pipette, Ppt, or Burette, Btt:	(08) Btt > 10 mL; Class A
Final volume, V_6	
Volume, V_6 (mL):	500
Used volumetric flask, Vfk:	(27) Vfk > 500 mL; Class A
y_I (µg/L):	261.1875
Stand. uncertainty, $u(y_I)$ (µg/L):	5.6979
7II solution	
Initial volume, V_7	
Volume, V_7 (mL):	25
Used Pipette, Ppt, or Burette, Btt:	(00) Btt > 10 mL; Class A
Final volume, V_8	
Volume, V_8 (mL):	500
Used volumetric flask, Vfk:	(27) Vfk > 500 mL; Class A
y_{II} (µg/L):	435.3125
Stand. uncertainty, $u(y_{II})$ (µg/L):	8.4723
7III solution	
Initial volume, V_9	
Volume, V_9 (mL):	20
Used Pipette, Ppt, or Burette, Btt:	(8) Btt > 10 mL; Class A
Final volume, V_{10}	
Volume, V_{10} (mL):	200
Used volumetric flask, Vfk:	(26) Vfk > 200 mL; Class A
y_{III} (µg/L):	878.625
Stand. uncertainty, $u(y_{III})$ (µg/L):	16.9410

Figura A- 4. Resumo da preparação dos calibradores do tipo A para análise de MB por espectroscopia UV-vis.

		Absorbance (a.u.)					Slope, b (a.u.*/µg		Intercept, a (u.a.)	
Entry	Solution	Concentration (µg/L)	Replicate 1	Replicate 2	Replicate 3	Replicate 4	Replicate 5	Replicate average		
1	0	0	-0.0725	-0.0706	-0.0696	-0.0654		-0.069525	0.00947554	-0.14659104
2	VI	261.1875	2.1267	2.1972	2.2414	2.2773		2.2065		
3	VII	435.3125	3.9377	3.9702	4.0111	4.0335		3.98125		
4	VIII	878.625	7.7761	8.2454	8.1303	8.3774		8.1323		
Instructions: First delete single outliers										

Figura A- 5. Um recorte de ecrã proveniente da folha de cálculo, que contém informação relativa à concentração dos calibradores de qualidade A usados, da absorvância nos vários replicados, do declive b e da ordenada na origem a .

Preparation of the diluted stock solution:

Initial stock solution		First dilution		Second dilution		Diluted stock solution for calibration,	
	y_{SS} ($\mu\text{g/L}$):	Initial volume, V_1	Initial volume, V_3		y_{DS}		
	Stand. uncertainty, $u(y_{SS})$ ($\mu\text{g/L}$):	Volume, V_1 (mL):	Volume, V_3 (mL):		y_{DS} ($\mu\text{g/L}$):	8706.25	
		Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt: (07) Ptt > 50 mL; Class A	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt: (07) Ptt > 50 mL; Class A		Stand. uncertainty, $u(y_{DS})$ ($\mu\text{g/L}$):	160.2360	
		Final volume, V_2	Final volume, V_4				
		Volume, V_2 (mL):	Volume, V_4 (mL):				
		Used volumetric flask, Vfk: (30) Vfk > 250 mL; Class A	Used volumetric flask, Vfk: (25) Vfk > 100 mL; Class A				

Calibrators preparation:

γ I solution		γ II solution		γ III solution	
	Initial volume, V_5	Initial volume, V_7	Initial volume, V_9		
	Volume, V_5 (mL):	Volume, V_7 (mL):	Volume, V_9 (mL):		
	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt: (10) Ptt > 3 mL; Class A; Graduated	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt: (2) Ptt > 5 mL; Class A; Graduated	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt: (10) Ptt > 10 mL; Class A; Graduated		
	Final volume, V_6	Final volume, V_8	Final volume, V_{10}		
	Volume, V_6 (mL):	Volume, V_8 (mL):	Volume, V_{10} (mL):		
	Used volumetric flask, Vfk: (25) Vfk > 100 mL; Class A	Used volumetric flask, Vfk: (25) Vfk > 100 mL; Class A	Used volumetric flask, Vfk: (25) Vfk > 100 mL; Class A		
	γ I ($\mu\text{g/L}$):	γ II ($\mu\text{g/L}$):	γ III ($\mu\text{g/L}$):		
	261.1875	435.3125	8706.25		
	Stand. uncertainty, $u(\gamma$ I) ($\mu\text{g/L}$):	Stand. uncertainty, $u(\gamma$ II) ($\mu\text{g/L}$):	Stand. uncertainty, $u(\gamma$ III) ($\mu\text{g/L}$):		
	5.2856	8.5425	17.3896		

Solution	Concentration ($\mu\text{g/L}$)	Absorbance (a.u.)				Replicate average	Slope, b (a.u.*L)/ μg	Intercept, a (u.a.)
		Replicate 1	Replicate 2	Replicate 3	Replicate 4	Replicate 5		
y_0	0	-0.0121	-0.0062	-0.0125	-0.0069	-0.00425	0.008939991	-0.096138623
y_I	261.1875	2.1031	2.0936	2.215	2.28	2.200425		
y_{II}	435.3125	3.6711	3.6993	3.6617	3.6807	3.67595		
y_{III}	8706.25	7.7568	7.7317	7.8063	7.7395	7.758575		
Instructions: First delete single outliers								

Figura A- 6. Um recorte de ecrã proveniente da folha de cálculo, contém informação relativa à concentração dos calibradores do tipo B usados, da absorvância nos vários replicados, do declive b e da ordenada na origem a .

Preparation of the diluted stock solution:

Initial stock solution		First dilution		Second dilution		Diluted stock solution for calibration,	
	y_{SS} (µg/L):	<u>Initial volume, V_1</u>	<u>Volume, V_1 (mL):</u>	<u>Initial volume, V_3</u>	<u>Volume, V_3 (mL):</u>	y_{DS} (µg/L):	
	Stand. uncertainty, $u(y_{SS})$ (µg/L):	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt:	50	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt:	50	Stand. uncertainty, $u(y_{DS})$ (µg/L):	
		<u>Final volume, V_2</u>	(07) Ptt > 50 mL; Class A	<u>Final volume, V_4</u>	(07) Ptt > 50 mL; Class A		
		Used volumetric flask, Vfk:	250	Used volumetric flask, Vfk:	100		
			(30) Vfk > 250 mL; Class A		(25) Vfk > 100 mL; Class A		

Calibrators preparation:

7I solution		7II solution		7III solution	
	<u>Initial volume, V_5</u>	<u>Initial volume, V_7</u>	<u>Initial volume, V_9</u>	<u>Initial volume, V_3</u>	<u>Initial volume, V_9</u>
	Volume, V_5 (mL):	Volume, V_7 (mL):	Volume, V_9 (mL):	Volume, V_3 (mL):	Volume, V_9 (mL):
	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt:	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt:	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt:	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt:	Used Pipette, Ptt, or Burette, Btt:
	(13) Ptt > 5 mL; Class A; Graduated	(8) Ptt > 5 mL; Class A; Graduated	(8) Ptt > 5 mL; Class A; Graduated	(07) Ptt > 50 mL; Class A	(07) Ptt > 50 mL; Class A
	<u>Final volume, V_6</u>	<u>Final volume, V_8</u>	<u>Final volume, V_{10}</u>	<u>Final volume, V_4</u>	<u>Final volume, V_{10}</u>
	Volume, V_6 (mL):	Volume, V_8 (mL):	Volume, V_{10} (mL):	Volume, V_4 (mL):	Volume, V_{10} (mL):
	Used volumetric flask, Vfk:	Used volumetric flask, Vfk:	Used volumetric flask, Vfk:	Used volumetric flask, Vfk:	Used volumetric flask, Vfk:
	(23) Vfk > 25 mL; Class A	(23) Vfk > 25 mL; Class A	(23) Vfk > 25 mL; Class A	(23) Vfk > 25 mL; Class A	(23) Vfk > 25 mL; Class A
	y_I (µg/L):	y_{II} (µg/L):	y_{III} (µg/L):	y_{DS} (µg/L):	y_{DS} (µg/L):
	261.1875	435.3125	870.625	870.625	870.625
	Stand. uncertainty, $u(y_I)$ (µg/L):	Stand. uncertainty, $u(y_{II})$ (µg/L):	Stand. uncertainty, $u(y_{III})$ (µg/L):	Stand. uncertainty, $u(y_{DS})$ (µg/L):	Stand. uncertainty, $u(y_{DS})$ (µg/L):
	11.5593	12.7445	19.6093	19.6093	19.6093

Entry	Solution	Concentration (µg/L)	Absorbance (a.u.)				Replicate average	Slope, b (a.u.*)/µg	Intercept, a (u.a.)
			Replicate 1	Replicate 2	Replicate 3	Replicate 4	Replicate 5		
1	y_0	0	-0.0052	-0.0085	-0.0094	-0.0064	-0.007375	0.00933802	-0.25362091
2	y_I	261.1875	2.3142	2.3142	2.3258	2.3315	2.32833333	-	-
3	y_{II}	435.3125	3.0468	3.0137	2.9284	2.8568	2.961425	-	-
4	y_{III}	870.625	8.0027	8.0346	8.0272		8.0215	-	-

Instructions: First delete single outliers

Figura A- 8. Resumo da preparação dos calibradores do tipo C para análise de azul de metileno por espectroscopia UV-Vis.

Figura A- 9. Um recorte de ecrã proveniente da folha de cálculo, contém informação relativa à concentração dos calibradores de qualidade C usados, da absorvância nos vários replicados, do declive b e da ordenada na origem a .

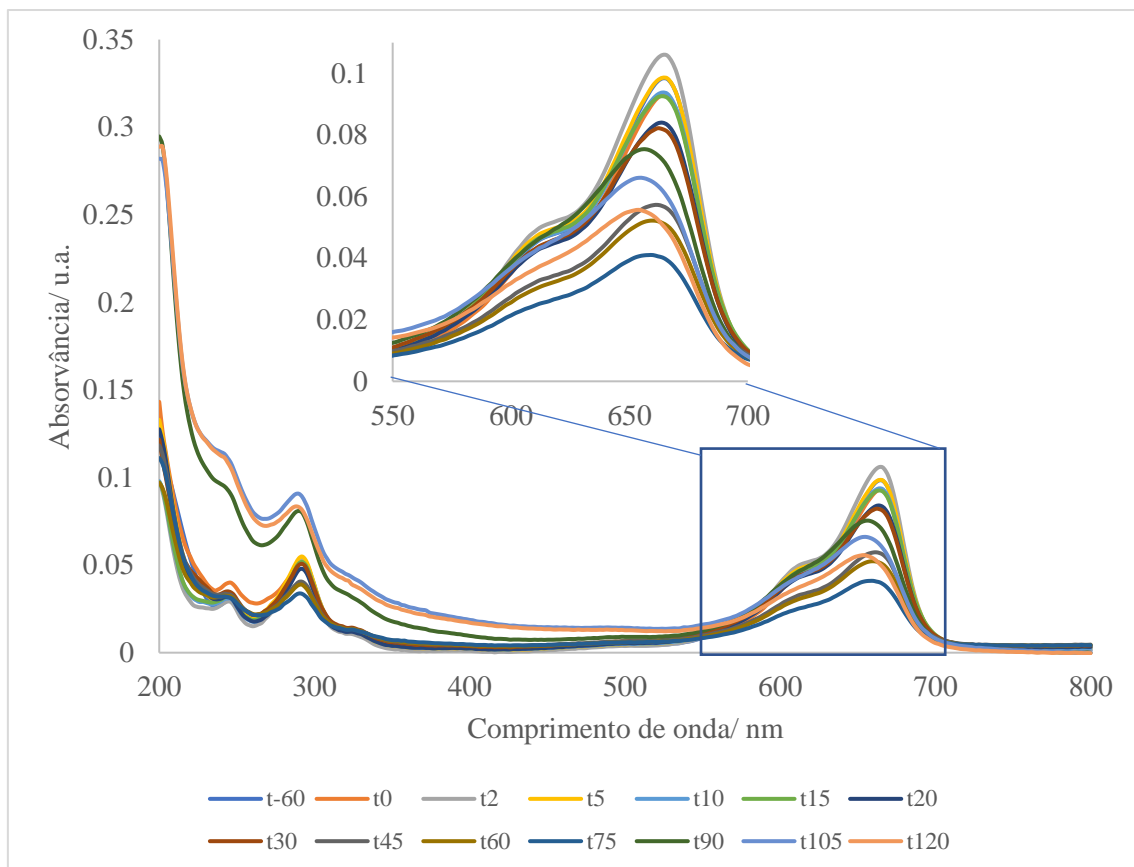


Figura A- 10. Espectro de absorção do MB entre 200 e 800 nm durante o processo de fotólise, no qual foram retiradas amostras aos tempos de irradiação entre $t = 0$ e 120 min, e a $t = -60$ min. As amostras de $t = -60$ a $t = 75$ min foram diluídas 25 vezes e as de $t = 90$ a $t = 120$ min foram diluídas 10 vezes. No detalhe incluído na figura pode ver-se a gama de comprimentos de onda de interesse.

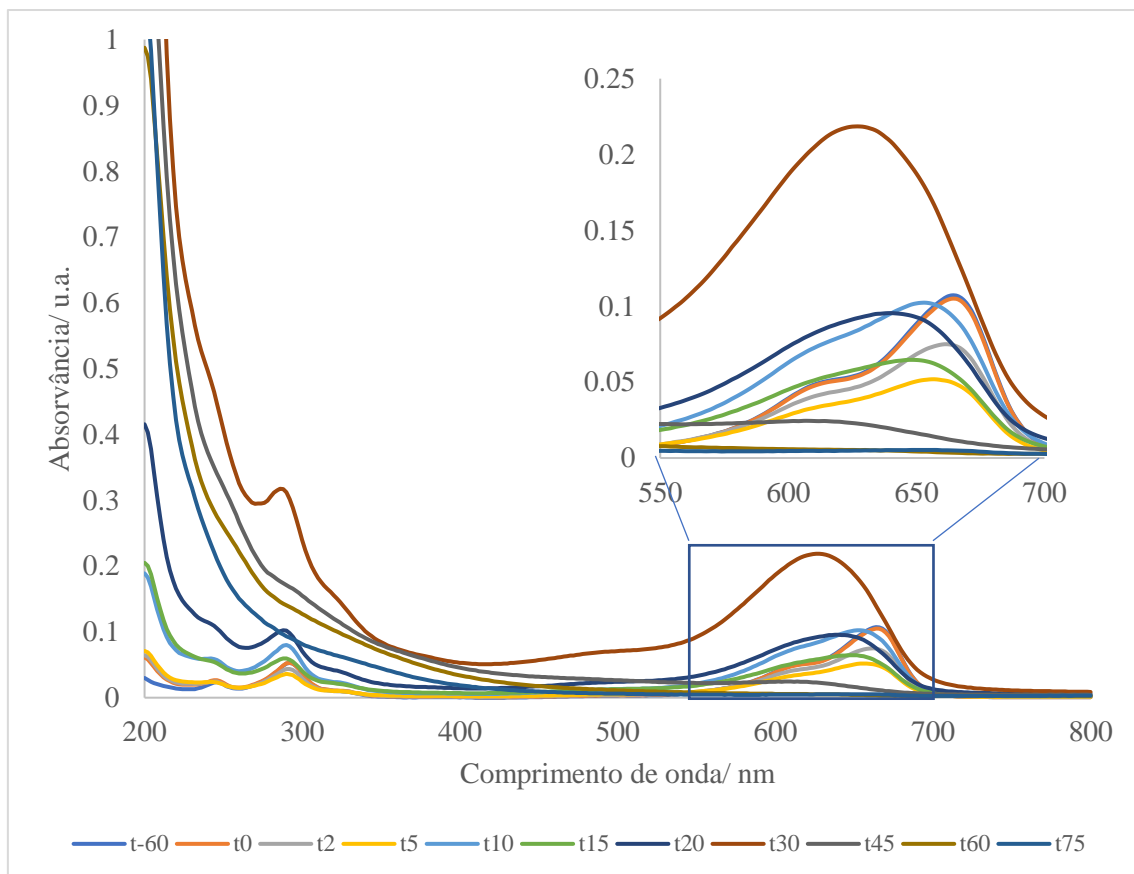


Figura A- 11. Espectros de absorção do MB entre 200 e 800 nm durante o processo de fotodegradação usando TiO_2 -P25, no qual foram retiradas amostras aos tempos de irradiação entre $t = 0$ e 75 min, e a $t = -60$ min. Amostras de $t = -60$ a $t = 5$ min foram diluídas 25 vezes, as de $t = 10$ a $t = 15$ min foram diluídas 10 vezes e a amostra $t = 20$ min foi diluída 5 vezes. No detalhe incluído na figura pode ver-se a gama de comprimentos de onda de interesse.

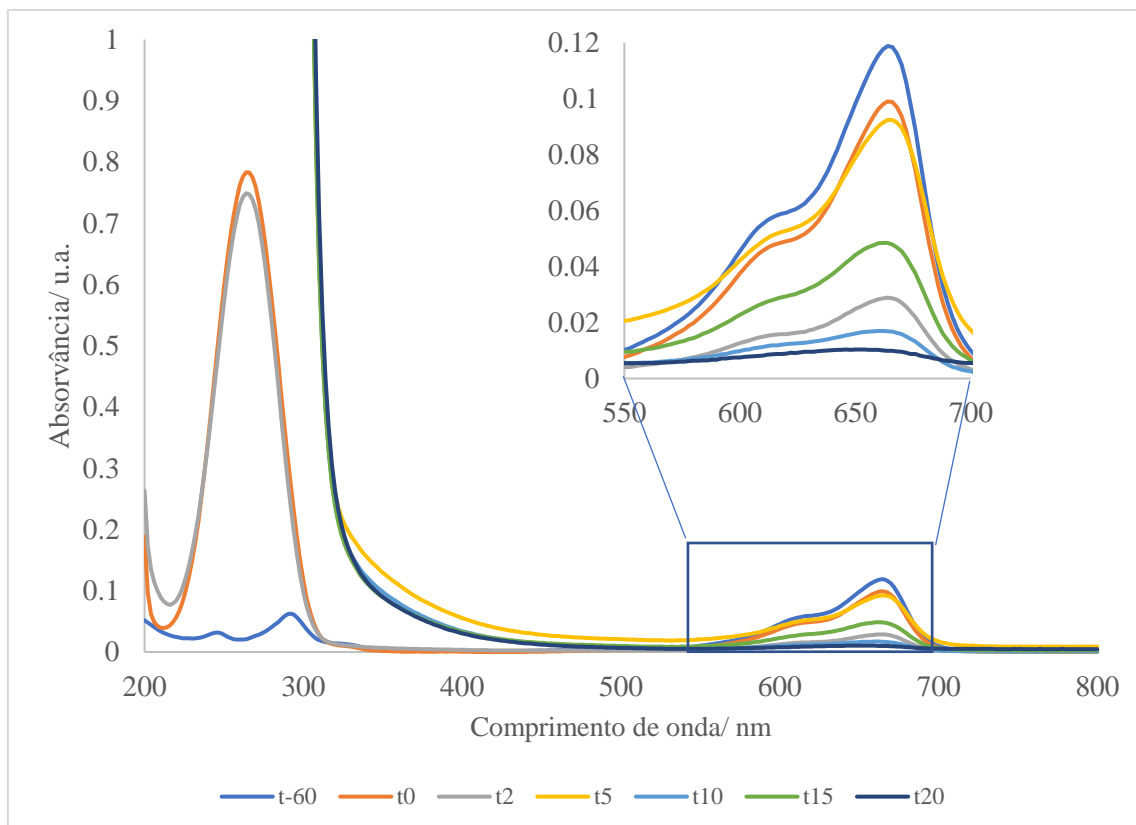


Figura A- 12. Espectro de absorção do MB entre 200 e 800 nm durante o processo de fotodegradação usando TiO_2 , no qual foram retiradas amostras aos tempos de irradiação entre $t = 0$ e $t = 20$ min, e a $t = -60$ min. As amostras de $t = -60$ a $t = 2$ min foram diluídas 25 vezes. No detalhe incluído na figura pode ver-se a gama de comprimentos de onda de interesse.

Tabela A- 1 Contribuição percentual – sem e com efeitos de correlação entre variáveis – dos vários valores de Q e t na incerteza de k para o ensaio envolvendo fotólise de MB, retirado da folha de cálculo. Os parâmetros “Q1” a “Q12” e “t1” a “t12” representam as amostras relativas aos tempos $t = -60$ a $t = 120$ min. Tabela retirada da folha de cálculo.

Variable	Percentage without correl.	Percentage from correl.
Q1	-	-
Q2	0.00%	0.23%
Q3	0.01%	0.47%
Q4	0.04%	1.15%
Q5	0.05%	1.13%
Q6	-	-
Q7	0.68%	3.44%
Q8	2.50%	6.06%
Q9	6.67%	8.13%
Q10	5.40%	9.97%
Q11	10.18%	12.08%
Q12	17.71%	13.80%
t1	0.01%	-0.01%
t2	0.04%	0.01%
t3	0.03%	0.01%
t4	0.01%	0.01%
t5	0.02%	0.01%
t6	-	-
t7	0.01%	0.01%
t8	0.00%	0.00%
t9	0.03%	0.01%
t10	0.00%	0.00%
t11	0.05%	-0.01%
t12	0.06%	0.00%
Total	43.51%	56.49%

Tabela A- 2 Contribuição percentual – sem e com efeitos de correlação entre variáveis – dos vários valores de Q e t na incerteza de k para o ensaio envolvendo fotocatalise de MB por $\text{TiO}_2\text{-P25}$, retirado da folha de cálculo. Os parâmetros “Q1” a “Q6” e “t1” a “t6” representam as amostras relativas aos tempos $t = -60$ a $t = 20$ min. Tabela retirada da folha de cálculo.

Variable	Percentage without correl.	Percentage from correl.
Q1	-	-
Q2	0.08%	-1.35%
Q3	0.03%	-0.63%
Q4	6.56%	10.75%
Q5	16.25%	12.24%
Q6	23.55%	13.45%
t1	3.88%	0.17%
t2	2.93%	-0.27%
t3	1.70%	0.12%
t4	0.24%	0.04%
t5	2.91%	0.19%
t6	7.43%	-0.27%
Total	65.56%	34.44%

Tabela A- 3. Contribuição percentual – sem e com efeitos de correlação entre variáveis – dos vários valores de Q e t na incerteza de k para o ensaio envolvendo fotocatalise de MB por TiO_2 , retirado da folha de cálculo. Os parâmetros “Q1” a “Q3” e “t1” a “t3” representam as amostras relativas aos tempos $t = -60$ a $t = 5$ min. Tabela retirada da folha de cálculo.

Variable	Percentage without correl.	Percentage from correl.
Q1	-	-
Q2	0.08%	-0.04%
Q3	2.35%	-0.23%
t1	45.11%	-0.01%
t2	0.25%	0.02%
t3	52.32%	0.14%
Total	100.12%	-0.12%

Preparation of the diluted stock solution:

Initial stock solution	
y_{IS} ($\mu\text{g/L}$):	20196
Stand. uncertainty, $u(y_{IS})$ ($\mu\text{g/L}$):	273.1267

Calibrators preparation:

First dilution		Second dilution		Diluted stock solution for calibration, y_{DS}	
<div> <div>Initial volume, V_1</div> <div>Volume, V_1 (mL):</div> <div>Used Pipette, P1t, or Burette, Btt:</div> <div>Final volume, V_2</div> <div>Volume, V_2 (mL):</div> <div>Used volumetric flask, VK:</div> </div>		<div> <div>Initial volume, V_3</div> <div>Volume, V_3 (mL):</div> <div>Used Pipette, P1t, or Burette, Btt:</div> <div>Final volume, V_4</div> <div>Volume, V_4 (mL):</div> <div>Used volumetric flask, VK:</div> </div>		<div> <div>y_{DS} ($\mu\text{g/L}$):</div> <div>Stand. uncertainty, $u(y_{DS})$ ($\mu\text{g/L}$):</div> </div>	
<div> <div>Initial volume, V_1</div> <div>Volume, V_1 (mL):</div> <div>Used Pipette, P1t, or Burette, Btt:</div> <div>Final volume, V_2</div> <div>Volume, V_2 (mL):</div> <div>Used volumetric flask, VK:</div> </div>		<div> <div>Initial volume, V_3</div> <div>Volume, V_3 (mL):</div> <div>Used Pipette, P1t, or Burette, Btt:</div> <div>Final volume, V_4</div> <div>Volume, V_4 (mL):</div> <div>Used volumetric flask, VK:</div> </div>		<div> <div>y_{DS} ($\mu\text{g/L}$):</div> <div>Stand. uncertainty, $u(y_{DS})$ ($\mu\text{g/L}$):</div> </div>	
<div> <div>Initial volume, V_1</div> <div>Volume, V_1 (mL):</div> <div>Used Pipette, P1t, or Burette, Btt:</div> <div>Final volume, V_2</div> <div>Volume, V_2 (mL):</div> <div>Used volumetric flask, VK:</div> </div>		<div> <div>Initial volume, V_3</div> <div>Volume, V_3 (mL):</div> <div>Used Pipette, P1t, or Burette, Btt:</div> <div>Final volume, V_4</div> <div>Volume, V_4 (mL):</div> <div>Used volumetric flask, VK:</div> </div>		<div> <div>y_{DS} ($\mu\text{g/L}$):</div> <div>Stand. uncertainty, $u(y_{DS})$ ($\mu\text{g/L}$):</div> </div>	

Entry	Solution	Concentration ($\mu\text{g/L}$)	Absorbance (a.u.)				Replicate average	Slope, b (a.u.*/ μg	Intercept, a (u.a.)
			Replicate 1	Replicate 2	Replicate 3	Replicate 4	Replicate 5		
1	EMPTY							0.001318788	0.001024071
2	VI	5.049	0.0069	0.0062	0.0072	0.0064	0.0064	-	-
3	VII	50.490	0.074	0.075	0.0689	0.065	0.0654	0.00662	0.00662
4	VIII	100.980	0.1356	0.1391	0.1269	0.134	0.1306	0.00666	0.00666
								0.1324	0.1324

Instructions: First delete single outliers

Figura A- 13. Resumo da preparação dos calibradores do tipo B para análise de sulfametazina por HPLC.

Figura A- 14. Resultados da curva de calibração do tipo B para análise de sulfametazina por HPLC - um recorte de ecrã proveniente da folha de cálculo, contém informação relativa à concentração dos calibradores usados, da absorvância nos vários replicados, do declive b e da ordenada na origem a .

Tabela A- 4. Contribuição percentual – sem e com efeitos de tre variáveis – dos vários valores de Q e t na incerteza de k para o ensaio envolvendo o catalisador {Ru(1%) TNT}, retirado da folha de cálculo. Os parâmetros “Q1” a “Q5” e “t1” a “t5” representam as amostras relativas aos tempos $t = -60$ a $t = 15$ min. Tabela retirada da folha de cálculo.

	Percentage without correl.	Percentage from correl.
Variable		
Q1	-	-
Q2	0.50%	1.14%
Q3	1.99%	3.06%
Q4	8.88%	5.56%
Q5	69.93%	7.20%
t1	0.20%	-0.04%
t2	0.16%	0.00%
t3	0.11%	0.08%
t4	0.09%	0.01%
t5	0.91%	0.22%
Total	82.78%	17.22%

Tabela A- 5. Contribuição percentual – sem e com efeitos de correlação entre variáveis – dos vários valores de Q e t na incerteza de k para o ensaio envolvendo o catalisador {Ru(1%) TNW}, retirado da folha de cálculo. Os parâmetros “Q1” a “Q5” e “t1” a “t5” representam as amostras relativas aos tempos $t = -60$ a $t = 20$ min, excluindo $t = 2$ min. Tabela retirada da folha de cálculo.

	Percentage without correl.	Percentage from correl.
Variable		
Q1	-	-
Q2	1.08%	2.35%
Q3	3.37%	4.43%
Q4	16.19%	7.48%
Q5	54.59%	9.47%
t1	0.31%	-0.05%
t2	0.09%	0.00%
t3	0.02%	0.02%
t4	0.01%	-0.02%
t5	0.61%	0.04%
Total	76.27%	23.73%

Tabela A- 6. Contribuição percentual – sem e com efeitos de correlação entre variáveis – dos vários valores de Q e t na incerteza de k para o ensaio envolvendo o catalisador TNW, retirado da folha de cálculo. Os parâmetros “Q1” a “Q8” e “t1” a “t8” representam as amostras relativas aos tempos $t = -60$ a $t = 45$ min. Tabela retirada da folha de cálculo.

Variable	Percentage without correl.	Percentage from correl.
Q1	-	-
Q2	0.00%	0.07%
Q3	0.05%	-0.30%
Q4	0.47%	1.33%
Q5	0.46%	1.11%
Q6	2.17%	2.90%
Q7	11.41%	6.82%
Q8	64.27%	8.41%
t1	0.04%	-0.03%
t2	0.00%	0.00%
t3	0.11%	0.05%
t4	0.00%	-0.01%
t5	0.02%	0.01%
t6	0.02%	0.01%
t7	0.01%	-0.02%
t8	0.48%	0.12%
Total	79.52%	20.48%

Tabela A- 7. Termos e definições adoptadas do VIM, incluindo exemplos práticos e elucidativos e adaptados deste guia.

Termo	Definição adaptada do VIM e exemplos	
<i>Grandeza:</i>	Propriedade dum fenómeno dum corpo ou duma substância, que pode ser expressa quantitativamente sob a forma dum número e duma referência (a referência pode ser uma unidade de medida, um procedimento de medição, um material de referência ou uma combinação destes). Exemplos: comprimento de onda da radiação D do sódio, λ_D ou $\lambda(D; Na)$; concentração em quantidade de matéria de etanol na amostra <i>i</i> de vinho, $c_i(C_2H_5OH)$.	1
<i>Unidade de medida:</i>	Grandeza escalar real, definida e adotada por convenção, com a qual qualquer outra grandeza da mesma natureza pode ser comparada para expressar, na forma dum número, a razão entre as duas grandezas. Exemplos (a negrito): 10 g (“dez grama ”); 650 s ⁻¹ (“seiscentos e cinquenta segundo elevado ao expoente menos um ”) podendo também ser representado como 650 Hz ou 650 Bq referindo unidades de frequência ou de atividades de radionuclídeos, respetivamente.	2
<i>Sistema de unidades:</i>	Conjunto de unidades de base e de unidades derivadas, juntamente com os seus múltiplos e submúltiplos, definidos de acordo com regras dadas, para um dado sistema de grandezas. Exemplos: segundo o sistema de unidades SI, existem 7 unidades de base (nome, símbolo) – mole, mol; segundo, s; metro, m; quilograma, kg; ampere, A; kelvin, K; candela, cd. Unidades derivadas são unidades definidas em função de unidades de base como ms ⁻¹ para unidade de velocidade ou mol/dm ³ para unidade de concentração molar.	3
<i>Valor duma grandeza:</i>	Conjunto, formado por um número e por uma referência, que constitui a expressão quantitativa duma grandeza. De acordo com o tipo de referência, o valor duma grandeza pode ser ou um produto dum número por uma unidade de medida (a unidade um é geralmente omitida para as grandezas adimensionais), ou um número e uma referência a um procedimento de medição, ou um número e um material de referência (menos comum). Exemplos (a negrito): O comprimento duma determinada haste: 5,34 m ou 534 cm ; a dureza Rockwell C duma determinada amostra: 43,5 HRC ; a fração mássica de cádmio numa determinada amostra de cobre: 3 µg/kg ou 3×10⁻⁹ .	4
<i>Equação das unidades:</i>	Relação matemática entre unidades de base, unidades derivadas coerentes ou outras unidades de medida. Exemplos: 1 km/h = (1/3,6) m/s; 1 J = 1 kg m ² /s ² .	5
<i>Fator de conversão entre unidades:</i>	Razão entre duas unidades de medida correspondentes a grandezas da mesma natureza. Exemplos: km/m = 1000 e, por consequência, 1 km = 1000 m; (km/h)/(m/s) = (1/3,6) e, por consequência, 1 km/h = (1/3,6) m/s.	6

Termo	Definição adaptada do VIM e exemplos	
<i>Medição:</i>	<p>Processo de obtenção experimental dum ou mais valores que podem ser, razoavelmente, atribuídos a uma grandeza. A medição pressupõe uma descrição da grandeza que seja compatível com o uso pretendido dum resultado de medição, segundo um procedimento de medição e com um sistema de medição calibrado que opera de acordo com o procedimento de medição especificado, incluindo as condições de medição.</p> <p>Exemplo: medição da absorvância, em triplicado e em condições de repetibilidade, de uma solução contendo 3 mg/L de azul de metileno, usando um espectrofotômetro na gama de comprimento de onda entre 200 e 800 nm.</p>	7
<i>Mensuranda:</i>	<p>Grandeza que se pretende medir. A especificação duma mensuranda requer o conhecimento da natureza da grandeza e a descrição do estado do fenómeno, do corpo ou da substância da qual a grandeza é uma propriedade, incluindo qualquer constituinte relevante e as entidades químicas envolvidas.</p> <p>Exemplo: a absorvância de uma solução aquosa contendo uma concentração desconhecida de rodamina B, que foi previamente diluída na proporção de 1:10, utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo, ao comprimento de onda de 554 nm.</p>	8
<i>Método de medição:</i>	<p>Descrição genérica duma organização lógica de operações utilizadas na realização duma medição.</p> <p>Exemplos: análise gravimétrica do volume de etanol numa proveta; análise espectrofotométrica do espectro de absorção do azul de metileno.</p>	9
<i>Procedimento de medição:</i>	<p>Descrição detalhada duma medição de acordo com um ou mais princípios de medição e com um dado método de medição, baseada num modelo de medição e incluindo todo cálculo destinado à obtenção dum resultado de medição. Um procedimento de medição pode incluir uma declaração referente à incerteza-alvo.</p> <p>Exemplos: foi preparada uma solução-mãe pesando 50 mg de nitrato de prata que foram dissolvidas em 1 L de água tridestilada. A partir da solução-mãe foram preparados calibradores de concentração 25 mg/L, 10 mg/L, 5 mg/L e 1 mg/L por diluição da solução-mãe nas proporções 1:2, 1:5, 1:10 e 1:50, respetivamente, utilizando balões volumétricos de 250 mL. Após acerto do volume com água tridestilada, construiu-se uma curva de calibração medindo a condutividade nos vários calibradores..., etc.</p>	10
<i>Resultado de medição:</i>	<p>Conjunto de valores atribuídos a uma mensuranda, juntamente com toda outra informação pertinente disponível. Um resultado de medição é geralmente expresso por um único valor medido e uma incerteza de medição. Caso a incerteza de medição seja considerada desprezável para alguma finalidade, o resultado de medição pode ser expresso como um único valor medido.</p> <p>Exemplos: $(1273 \pm 48) \text{ kJ}$; $(5.9 \pm 0.8) \text{ mol dm}^{-3}$; $(30 \pm 1) \text{ mol}^{-1}$.</p>	11
<i>Exatidão de medição:</i>	<p>Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro duma mensuranda. A “exatidão de medição” não é uma grandeza e não lhe é atribuído um valor numérico. Uma medição é dita mais exata quando fornece um erro de medição menor.</p> <p>Exemplo: assumindo que se tem conhecimento de que valor verdadeiro = 10 mg, valor medido “x” = 9 mg, valor medido “y” = 13 mg. Valor medido “x” diz-se mais exato que “y”.</p>	12

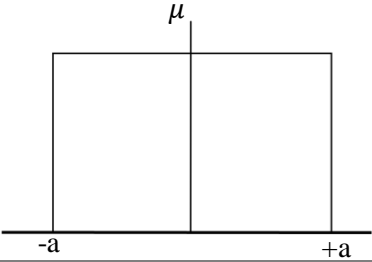
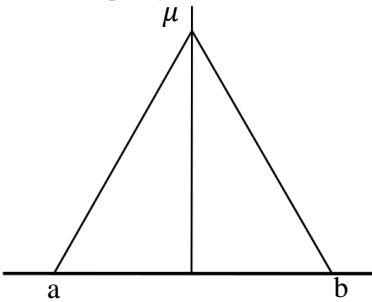
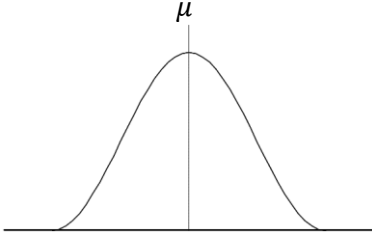
Termo	Definição adaptada do VIM e exemplos	
<i>Precisão de medição:</i>	<p>Grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas que podem ser, por exemplo, condições de repetibilidade, condições de precisão intermédia ou condições de reprodutibilidade.</p> <p>Exemplo: em condições de repetibilidade, foram efetuadas duas sequências de medições “A” e “B” da massa da mesma amostra de cloreto de potássio. Sequência “A” = [5; 4; 3; 5] mg; sequência de medições “B” = [8; 5; 2; 13]. A sequência de medições “A” diz-se mais precisa que “B”.</p>	13
<i>Erro de medição:</i>	<p>Diferença entre o valor medido duma grandeza e um valor de referência.</p> <p>Exemplo: solução padrão de iodeto de sódio traz a seguinte informação no certificado de calibração: concentração NaI = 2 mol/L. Após análise, o valor medido da concentração da solução padrão foi 1.8 mol/L. Ora, o erro de medição foi de $(2 - 1.8) \text{ mol/L} = 0.2 \text{ mol/L}$.</p>	14
<i>Erro sistemático:</i>	<p>Componente do erro de medição que, em medições repetidas, permanece constante ou varia de maneira previsível. O erro sistemático e suas causas podem ser conhecidos ou desconhecidos. Pode-se aplicar uma correção para compensar um erro sistemático conhecido.</p> <p>Exemplos: na preparação de uma solução, o balão volumétrico não foi devidamente limpo e contém resíduos de outras análises que contribuem positivamente nos valores medidos; numa titulação com detecção colorimétrica visual, não foi respeitado o prazo indicado de utilização do indicador usado e o ponto de viragem ocorre sistematicamente 2 unidades de pH antes do suposto.</p>	15
<i>Erro aleatório:</i>	<p>Componente do erro de medição que, em medições repetidas, varia de maneira imprevisível. Os erros aleatórios dum conjunto de medições repetidas formam uma distribuição que pode ser resumida pela sua esperança matemática, a qual é geralmente assumida como sendo zero, e pela sua variância.</p> <p>Exemplo: recorrendo a um exemplo anterior, uma solução padrão de iodeto de sódio traz a seguinte informação no certificado de calibração: concentração NaI = 2 mol/L. Após análise em quadruplicado, os valores medidos da concentração da solução padrão foram [1.8; 2.1; 1.9; 2.0] mol/L. Mantendo todas as condições de medição, os diferentes valores medidos devem-se a erros aleatórios.</p>	16
<i>Condição de repetibilidade de medição:</i>	<p>Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo.</p> <p>Exemplo: medição da concentração de cafeína numa amostra resultante da infusão de chá preto, feita em triplicado, no mesmo dia, pelo mesmo operador, usando o mesmo aparelho e equipamento de medição.</p>	17

Termo	Definição adaptada do VIM e exemplos	
<i>Condição de precisão intermédia:</i>	Condição de medição num conjunto de condições, as quais compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, ao longo dum período extenso, mas pode incluir outras condições que envolvam mudanças. As condições que podem variar compreendem, por exemplo, novas calibrações, padrões, operadores e sistemas de medição. Exemplo: medição da concentração de cafeína numa amostra resultante da infusão de chá preto, feita em triplicado, ao longo de 3 dias diferentes , pelo mesmo operador, usando o mesmo aparelho e equipamento de medição.	18
<i>Condição de reprodutibilidade:</i>	Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares. Exemplo: medição da concentração de cafeína numa amostra resultante da infusão de chá preto, feita em triplicado, por três laboratórios diferentes .	19
<i>Incerteza-padrão combinada:</i>	Incerteza-padrão obtida ao se utilizarem incertezas-padrão individuais associadas às grandezas de entrada num modelo de medição.	20
<i>Incerteza-alvo:</i>	Incerteza de medição especificada como um limite superior e escolhida de acordo com o uso pretendido dos resultados de medição. Exemplo: a pesagem de cianeto de sódio deverá ter um resultado com incerteza inferior a 10%. Se o resultado for 100 mg, a incerteza-alvo é 10 mg.	21
<i>Incerteza de medição expandida:</i>	Produto duma incerteza-padrão combinada por um fator de expansão maior do que o número um. O fator depende do tipo de distribuição de probabilidade da grandeza de saída e da probabilidade de expansão escolhida. Exemplo: se a medição do volume de uma solução de sulfato de cobre produziu um valor de incerteza-padrão de 0.1 mL, para uma probabilidade de, aproximadamente, 95%, o valor da incerteza de medição expandida será $0.1 \text{ mL} \times 2 = 0.2 \text{ mL}$, onde o fator de expansão para uma probabilidade de aproximadamente 95% é 2.	22
<i>Calibração:</i>	Operação que estabelece, sob condições especificadas, num primeiro passo, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; num segundo passo, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção dum resultado de medição a partir duma indicação. Exemplo: o primeiro passo será preparar os padrões de calibração, determinar as respetivas incertezas de concentração, medir os padrões de modo a obter as respetivas indicações e incertezas de medição associadas e construir uma relação entre a concentração dos padrões e as indicações, geralmente na forma de uma equação da reta; o segundo passo envolve a medição de uma amostra e, através da equação da reta e da indicação da amostra, determina-se a concentração da amostra.	23

Termo	Definição adaptada do VIM e exemplos	
<i>Rastreabilidade metrológica:</i>	Propriedade dum resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através duma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição. Para esta definição, a “referência” pode ser uma definição duma unidade de medida por meio da sua realização prática, ou um procedimento de medição que inclui a unidade de medida para uma grandeza não ordinal, ou um padrão. Este termo será desenvolvido mais em detalhe na secção 1.3.1.1.	24
<i>Validação:</i>	Verificação, i.e., fornecimento de evidência objetiva de que um dado item satisfaz requisitos especificados e estes são adequados para um uso pretendido. Os requisitos especificados podem ser, por exemplo, as especificações dum fabricante. Exemplo: um procedimento de medição, habitualmente utilizado para a medição da concentração mássica de nitrogénio na água, pode também ser validado para a medição no soro humano.	25
<i>Comparabilidade metrológica:</i>	Comparabilidade de resultados de medição que, para grandezas duma dada natureza, são rastreáveis metrologicamente à mesma referência. A comparabilidade metrológica não necessita que os valores medidos e as incertezas de medição associadas sejam da mesma ordem de grandeza. Exemplo: Resultados de medição, para a massa da Terra a massa de 2 mol de cloreto de sódio, são comparáveis metrologicamente quando ambas são rastreáveis metrologicamente à mesma unidade de medida, por exemplo, o grama.	26
<i>Modelo de medição:</i>	Relação matemática entre todas as grandezas que se sabe estarem envolvidas numa medição. Exemplo: modelo de Beer-Lambert para a determinação da concentração, “c”, de soluções através da sua interação com a radiação é do tipo $a = \epsilon lc$.	27
<i>Indicação:</i>	Valor fornecido por um instrumento de medição ou por um sistema de medição. Exemplo: o comprimento de onda de absorção máxima num espectro de absorção de uma solução contendo um metal de transição, usando um espectrofotómetro UV-Vis.	28
<i>Sensibilidade dum sistema de medição:</i>	Quociente entre a variação duma indicação dum sistema de medição e a variação correspondente do valor da grandeza medida. Um sistema de medição é tão mais sensível quanto maior for a variação no valor da grandeza medida causada por uma variação da indicação.	29

Termo	Definição adaptada do VIM e exemplos	
<i>Seletividade dum sistema de medição:</i>	Propriedade dum sistema de medição, utilizado com um procedimento de medição especificado, segundo a qual o sistema fornece valores medidos para uma ou várias mensurandas, tal que os valores de cada mensuranda sejam independentes uns dos outros ou de outras grandezas associadas ao fenómeno, corpo ou substância em estudo. Em química, as grandezas medidas envolvem frequentemente constituintes diferentes do sistema submetido à medição e estas grandezas não são necessariamente da mesma natureza e a seletividade dum sistema de medição é obtida geralmente para grandezas associadas a constituintes selecionadas em concentrações dentro de intervalos estabelecidos. Um sistema de medição é tão mais seletivo quanto maior for a sua aptidão para medir valores de uma certa grandeza num sistema de várias componentes interferentes, independentemente da presença destas. Exemplo: aptidão dum espectrómetro de massa para medir a abundância em quantidade de matéria do isótopo ^{28}Si e do isótopo ^{30}Si no silício proveniente dum depósito geológico sem influência mútua ou do isótopo ^{29}Si .	30
<i>Resolução:</i>	Menor variação da grandeza medida que causa uma variação perceptível na indicação correspondente. Maior resolução implica uma capacidade acrescida de detetar diferenças entre indicações. Exemplo: na resolução de indicações em cromatogramas – a baixa resolução de um cromatograma não permite distinguir entre dois picos próximos, mas com o aumento da resolução (através de alterações nas condições de eluição) é possível distinguir um do outro com clareza.	31
<i>Limite de deteção:</i>	Valor medido, obtido por um dado procedimento de medição, para o qual a probabilidade de declarar falsamente a ausência dum constituinte num material é β , sendo α a probabilidade de declarar falsamente a sua presença. A IUPAC recomenda valores por defeito para α e β iguais a 0.05. Exemplo: o limite de deteção da concentração mássica de pesticida XPTO em solução, usando um equipamento de HPLC, é de 50 $\mu\text{g/L}$. Ora, abaixo de 50 $\mu\text{g/L}$ existe 0.05% de probabilidade do pesticida XPTO estar presente na amostra mas foi não foi detetado e acima de 50 $\mu\text{g/L}$ a probabilidade de ser detetado o pesticida XPTO quando na verdade este não se encontra presente na amostra é de 0.05%.	32
<i>Tendência instrumental:</i>	Diferença entre a média de indicações repetidas e um valor de referência. Pode ser uma indicação da presença de erros sistemáticos.	33
<i>Erro máximo admissível:</i>	Valor extremo do erro de medição, com respeito a um valor de referência conhecido, admitido por especificações ou regulamentos para uma dada medição, instrumento de medição ou sistema de medição. O termo “tolerância” não deve ser utilizado para designar erro máximo admissível. Exemplo: o erro máximo admissível de uma balança analítica vem expresso no certificado de calibração para determinados intervalos de medição.	34
<i>Material de referência certificado:</i>	Material de referência acompanhado duma documentação emitida por uma entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos. Exemplo: soro humano com valor atribuído para a concentração de colesterol e incerteza de medição associada, indicados num certificado, e que servem como padrão numa calibração.	35

Tabela A- 8. Quadro-resumo dos tipos de distribuições discutidas ao longo da dissertação (retangular, triangular, *t*-Student e Normal), as suas principais características e o seu aspeto num gráfico.

Tipo de distribuição	Aspeto e características
Distribuição retangular	<p>Distribuição onde todos os resultados num intervalo $[-a, +a]$ em torno da média μ são igualmente prováveis e existe 0% de probabilidade de haver um resultado fora do intervalo. Numa distribuição uniforme $\mu = a / 2$ e o desvio-padrão é dado por $s = a / \sqrt{3}$.</p> <p>Esta é a distribuição de probabilidades que melhor representa a falta de conhecimento à cerca de um valor porque única informação que se tem são os limites onde garantidamente esse valor está contido.</p> <p>Este tipo de distribuição é aplicado quando não existem mais informações à cerca da origem de um valor de incerteza.</p> 
Distribuição triangular	<p>Distribuição onde todos os resultados de probabilidade não nula estão contidos no intervalo $[a, b]$. Distingue-se da distribuição retangular porque, neste caso, partindo de qualquer um dos extremos “a” e “b”, há um aumento linear da probabilidade de existirem resultados próximos da média μ. O desvio-padrão de uma distribuição triangular é dado por $s = a / \sqrt{6}$.</p> <p>Este tipo de distribuição tem casos de aplicação muito reduzidos.</p> 
Distribuição <i>t</i> -Student	<p>Distribuição semelhante à Normal, mas para situações onde o número de graus de liberdade não é suficientemente elevado para se aproximar à distribuição Gaussiana. Ao contrário das distribuições retangulares e triangulares, a distribuição <i>t</i>-Student não tem limites, ou seja, qualquer valor tem uma probabilidade não nula de ocorrer. Naturalmente, quanto mais afastado da média μ, menor será a probabilidade desse resultado.</p> 

Distribuição Normal

Distribuição que caracteriza uma enorme variedade de erros aleatórios de medição. É normalmente assumida uma distribuição Normal quando se combinam muitas outras distribuições porque o resultado dessa combinação aproxima-se a uma distribuição Gaussiana. Esta distribuição tem como propriedade o facto de se poderem estabelecer intervalos que contêm, aproximadamente, 68% ($\mu \pm \sigma$, onde σ é o desvio-padrão da população de valores), 95% ($\mu \pm 2 \times \sigma$) ou 99% ($\mu \pm 3 \times \sigma$) dos valores em torno da média μ .

